

PCT/JP 99/05266

日本国特許庁

25.10.99

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Ekv

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 4月14日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第106184号

出願人

Applicant (s):

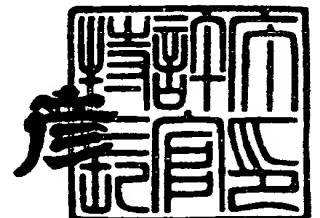
イビデン株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3081749

特平 11-106184

【書類名】 特許願
【整理番号】 H11YAAD014
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 中井 通

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 市川 慎一郎

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 袁 本鎮

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 豊田 幸彦

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代表者】 遠藤 優

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100104813

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層プリント配線板の製造方法および多層プリント配線板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導体回路を形成した後粗化处理を施して導体回路上に粗化面を形成し、前記粗化面を有する導体回路を層間樹脂絶縁層により被覆した後ビアホール用開口を形成する工程を繰り返すことにより

絶縁性基板上に層間樹脂絶縁層を挟んだ複数層からなる導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、

導体回路上に粗化面を形成した後、酸化処理を施すことにより、前記粗化面の表面全体に酸化膜を形成し、その後、層間樹脂絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 2】 前記導体回路上に粗化面を形成した後、大気雰囲気下、100～200℃で10分～3時間加熱することにより酸化処理を施し、前記粗化面の表面全体に酸化膜を形成する請求項 1 に記載の多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 3】 その表面が粗化面により構成される導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層が形成され、前記層間樹脂絶縁層にビアホール用開口が形成され、さらに、前記ビアホール用開口に導電体が形成されてビアホールを構成してなる多層プリント配線板において、

前記粗化面により構成される導体回路表面全体に、酸化膜からなる被覆層が形成されていることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項 4】 前記酸化膜からなる被覆層の厚さは、0.01～0.2 μm である請求項 3 に記載の多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ビアホールの接続信頼性に優れた多層プリント配線板の製造方法および多層プリント配線板に関する。

【発明の詳細な説明】

【0002】

特平 1 1 - 1 0 6 1 8 4

【選任した代理人】

【識別番号】 100108431

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 加奈子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705255

【ブルーフの要否】 要

【従来の技術】

近年、多層配線基板に対する高密度化の要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば、特公平4-55555号公報に開示されているような方法により製造される。即ち、下層導体回路が形成されたコア基板上に、感光性樹脂からなる無電解めっき用接着剤を塗布し、これを乾燥した後露光、現像処理することにより、ビアホール用開口を有する層間樹脂絶縁層を形成する。次いで、この層間樹脂絶縁層の表面を酸化剤等による処理にて粗化した後、該感光性樹脂層に露光、現像処理を施してめっきレジストを設け、その後、めっきレジスト非形成部分に無電解めっき等を施してビアホールを含む導体回路パターンを形成する。そして、このような工程を複数回繰り返すことにより、多層化したビルドアップ配線基板が製造されるのである。

【0003】

このようなビルドアップ多層配線基板では、特開平6-283860号公報に開示されているように、導体回路と樹脂絶縁層との密着性改善のため、導体回路上に、Cu-Ni-P合金よりなる針状または多孔質状の粗化面を有する粗化層を形成する。

また、導体回路と樹脂絶縁層との密着性改善のため、導体回路にエッチング処理を施して粗化面を形成する場合もある。

【0004】

この後、後工程における基板の酸洗浄や、ビアホール用開口を設けた層間樹脂絶縁層表面をクロム酸等で処理する際の導体回路表面の溶解を防止するために、導体回路上に形成した粗化面を、さらにSn等の金属で被覆する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、Sn等の金属の被覆層を形成するためには、粗化面を有する導体回路に、無電解めっき処理を施す必要があり、そのために製造工程が複雑化してコストが嵩んでしまう。

【0006】

また、このようなSn等の金属の被覆層を有する導体回路上にビアホールを形成すると、加熱時やヒートサイクル時に、ビアホールとその下の導体回路との接触部分で剥離が発生してビアホールの接続信頼性が低下してしまうことがある。

【0007】

本発明の目的は、導体回路上に形成された粗化面を粗化液から十分に保護することができ、その上に形成するビアホールとの接続信頼性を十分に確保することができるとともに、製造工程の簡略化が可能な上記粗化面の保護膜の形成方法を含む多層プリント配線板の製造方法および該製造方法により製造された多層プリント配線板を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題に鑑み、上記目的達成のために鋭意研究した結果、絶縁基板上や層間樹脂絶縁層上に導体回路を形成し、粗化処理を施した後、空気中等で加熱処理を行って導体回路表面全体に酸化膜を形成することにより、後工程における基板の酸洗浄や、ビアホール用開口を設けた層間樹脂絶縁層をクロム酸等で粗化処理する際にも導体回路表面の溶解を防止することができ、かつ、導体回路上に形成するビアホールとの密着性にも問題がないことを見だし、以下に示す内容を要旨構成とする本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明の多層プリント配線板の製造方法は、導体回路を形成した後粗化処理を施して導体回路上に粗化面を形成し、上記粗化面を有する導体回路を層間樹脂絶縁層により被覆した後ビアホール用開口を形成する工程を繰り返すことにより絶縁性基板上に層間樹脂絶縁層を挟んだ複数層からなる導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、

導体回路上に粗化面を形成した後、酸化処理を施すことにより、上記粗化面の表面全体に酸化膜を形成し、その後、層間樹脂絶縁層を形成することを特徴とする。

【0010】

上記多層プリント配線板の製造方法においては、上記導体回路上に粗化面を形成した後、大気雰囲気下、100～200℃で10分～3時間加熱することにより酸化処理を施し、上記粗化面の表面全体に酸化膜を形成することが望ましい。

【0011】

本発明の多層プリント配線板は、その表面が粗化面により構成される導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層が形成され、上記層間樹脂絶縁層にビアホール用開口が形成され、さらに、上記ビアホール用開口に導電体が形成されてビアホールを構成してなる多層プリント配線板において、

上記粗化面により構成される導体回路表面には、上記酸化膜からなる被覆層が形成されていることを特徴とする。

【0012】

本発明の多層プリント配線板において、酸化膜からなる被覆層の厚さは、0.01～0.2 μm であることが望ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の多層プリント配線板の製造方法は、導体回路を形成した後粗化処理を施して導体回路上に粗化面を形成し、上記粗化面を有する導体回路を層間樹脂絶縁層により被覆した後ビアホール用開口を形成する工程を繰り返すことにより絶縁性基板上に層間樹脂絶縁層を挟んだ複数層からなる導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、

導体回路上に粗化面を形成した後、酸化処理を施すことにより、上記粗化面の表面全体に酸化膜を形成し、その後、層間樹脂絶縁層を形成することに特徴がある。

【0014】

本発明の構成によれば、導体回路上に粗化面を形成した後、基板を加熱処理する等の簡単な方法で、これらの表面全体に酸化膜を形成することができるので、多層プリント配線板の製造工程を簡略化することができ、しかも、下層の導体回路との密着性に優れたビアホールを形成することができ、ビアホールと導体回路との接続信頼性が十分に確保された多層プリント配線板を製造することができ

る。

図 6 (a) ~ (c) は、本発明における酸化膜の形成工程を示す断面図であり、
図 7 (a) ~ (c) は、従来における酸化膜の形成工程を示す断面図である。

本発明では、図 6 に示すように、導体回路 5 上に粗化層 1 1 を形成した後 (図 6 (a) 参照)、粗化層 1 1 (粗化面) の表面全体に酸化膜 1 8 を形成し (図 6 (b) 参照)、その後層間樹脂絶縁層 2 およびビアホール 6 を形成する (図 6 (c) 参照)。

上記工程により形成された酸化膜 1 8 は、層間樹脂絶縁層 2 で被覆される部分および層間樹脂絶縁層 2 から露出する部分の全てを覆っており、粗化液が接触しても局部電池反応が発生しない。このため、酸化剤等に対して耐食性を有し、後工程における酸洗浄等において酸性溶液等と導体回路表面が接触した場合にも、導体回路 5 の表面 (粗化層) が溶解して、ボイド等が発生することはない。

なお、従来でも、導体回路 5 上に粗化層 1 1 を形成した後 (図 7 (a) 参照)、この導体回路 5 上に層間樹脂絶縁層 2 を形成し、ビアホール用開口 6 を設け (図 7 (b) 参照)、層間樹脂絶縁層 2 を完全に硬化させるために 1 5 0 °C で熱硬化させる場合があった。

しかしながら、このような層間樹脂絶縁層 2 を硬化させる際の加熱では、ビアホール用開口のみが酸化されて酸化膜 1 8 が形成されるため、粗化液が層間樹脂絶縁層 2 から浸透すると、酸化膜 1 8 と導体回路 5 との間で局部電池が生じ、ボイド 1 9 が発生してしまう (図 7 (c) 参照)。

【 0 0 1 5 】

導体回路上に粗化面を形成する方法としては特に限定されるものではなく、エッチング処理、黒化還元処理、めっき処理等が挙げられる。

上記エッチング処理方法としては、例えば、第二銅錯体および有機酸からなるエッチング液を酸素共存化で作用させる方法が挙げられ、めっき処理方法としては、例えば、無電解めっきにより Cu-Ni-P 合金からなる針状または多孔質状の粗化層を形成する方法等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

上記めっき処理やエッチング等の方法によりに導体回路上に粗化面を形成した後

、上記粗化面の表面に酸化膜を形成する方法としては特に限定されず、酸化剤等を含む溶液を導体回路表面と接触させる方法を用いてもよいが、上記工程を経た基板を、大気雰囲気下、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ で10分～3時間加熱することにより酸化処理を施し、上記粗化面の表面全体に酸化膜を形成する方法が、簡単であり、緻密な酸化膜を形成することができる点から望ましい。

酸化処理の温度は、 $130\sim 160^{\circ}\text{C}$ がより望ましく、粗化液との接触時間は、 $10\sim 180$ 秒がより望ましい。

【0017】

上記酸化処理により、 $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ 程度の厚さの酸化膜がその表面に形成され、粗化面の形状は、殆どそのまま維持される。

また、この酸化膜は、酸化剤等に対して耐食性を有するため、導体回路の表面にSn等の金属の被覆層を設けなくても、後工程において基板を酸洗浄する際や、バイアホール用開口を設けた層間樹脂絶縁層表面をクロム酸等で粗化処理する際に、導体回路表面が溶解して、ボイド等が発生することはない。

【0018】

従って、表面に酸化膜が形成された導体回路上に、該導体回路との密着性に優れた層間樹脂絶縁層を形成することができる。

また、この層間樹脂絶縁層にバイアホール用開口を形成した後、バイアホールを形成すると、形成されるバイアホールは、下の導体回路との密着性に優れたものとなる。

【0019】

本発明の多層プリント配線板は、その表面が粗化面により構成される導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層が形成され、上記層間樹脂絶縁層にバイアホール用開口が形成され、さらに、上記バイアホール用開口に導電体が形成されてバイアホールを構成してなる多層プリント配線板において、

上記粗化面により構成される導体回路表面には、上記酸化膜からなる被覆層が形成されていることに特徴がある。

【0020】

本発明の構成によれば、上記粗化面により構成される導体回路表面には、上記酸

化膜からなる被覆層が形成されており、この酸化膜は導体回路表面の全体が酸化されて形成されたものであるもので、緻密であり、この酸化膜を有する導体回路上にバイアホールを形成しても、酸化膜が剥離することはない。

従って、この導体回路上に形成されたバイアホールは、該導体回路との密着性に優れ、ヒートサイクル等の温度の変化に対しても耐久性を有し、剥離等が発生することはない。

【 0 0 2 1 】

次に、本発明の多層プリント配線板を製造する方法をセミアディティブ法を例にとり説明する。

(1) まず、コア基板の表面に内層銅パターン（下層導体回路）が形成された基板を作製する。

このコア基板に対する導体回路を形成する際には、銅張積層板を特定パターン状にエッチングする方法、ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、この無電解めっき用接着剤層表面を粗化して粗化面とした後、無電解めっきを施す方法、または、上記粗化面全体に無電解めっきを施し、めっきレジストを形成し、めっきレジスト非形成部分に電解めっきを施した後、めっきレジストを除去し、エッチング処理を行って、電解めっき膜と無電解めっき膜からなる導体回路を形成する方法（セミアディティブ法）などを用いることができる。

【 0 0 2 2 】

通常、基板上に導体回路を形成した後、スルーホールおよびコア基板の導体回路間にビスフェノールF型エポキシ樹脂などの低粘度の樹脂充填剤を充填した後、樹脂層および導体回路を研磨することにより樹脂層と導体回路との平滑性を確保するが、上記樹脂充填剤を充填する前に導体回路の表面に、粗化面を形成する。

【 0 0 2 3 】

なお、コア基板には、スルーホールが形成され、このスルーホールを介して表面と裏面の配線層が電氣的に接続されていてもよい。

【 0 0 2 4 】

上記粗化面は、研磨処理、エッチング処理、黒化還元処理およびめっき処理のう

ちのいずれかの方法により形成されることが望ましい。

これらの処理のうち、黒化還元処理を行う際には、 NaOH (20 g/l)、 NaClO_2 (50 g/l)、 Na_3PO_4 (15.0 g/l) を含む水溶液からなる黒化浴（酸化浴）、および、 NaOH (2.7 g/l)、 NaBH_4 (1.0 g/l) を含む水溶液からなる還元浴を用いて粗化面を形成する方法が望ましい。

【0025】

また、めっき処理により粗化層を形成する際には、硫酸銅 ($1\sim40\text{ g/l}$)、硫酸ニッケル ($0.1\sim6.0\text{ g/l}$)、クエン酸 ($10\sim20\text{ g/l}$)、次亜リン酸ナトリウム ($10\sim100\text{ g/l}$)、ホウ酸 ($10\sim40\text{ g/l}$)、界面活性剤（日信化学工業社製、サーフィノール465） ($0.01\sim10\text{ g/l}$) を含む $\text{pH}=9$ の無電解めっき浴にて無電解めっきを施し、 Cu-Ni-P 合金からなる粗化層を形成する方法が望ましい。

この範囲で析出する被膜の結晶構造は針状構造になるため、アンカー効果に優れるからである。この無電解めっき浴には上記化合物に加えて錯化剤や添加剤を加えてもよい。

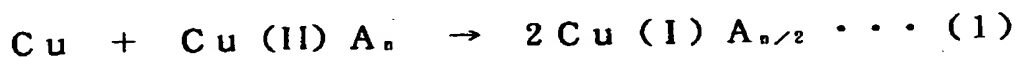
【0026】

上記エッチング処理方法としては、第二銅錯体および有機酸を含むエッチング液を酸素共存化で作用させ、導体回路表面を粗化する方法が挙げられる。

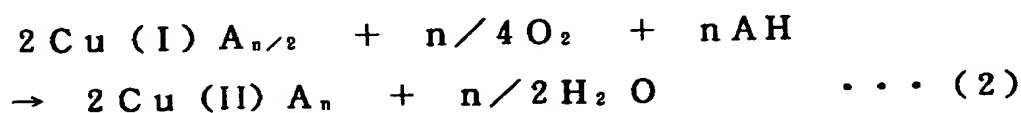
この場合、下記の式（1）および式（2）の化学反応によりエッチングが進行する。

【0027】

【化1】



↓



（式中、Aは錯化剤（キレート剤として作用）、nは配位数を示す。）

【0028】

特平 11-106184

上記第二銅錯体としては、アゾール類の第二銅錯体が望ましい。このアゾール類の第二銅錯体は、金属銅等を酸化する酸化剤として作用する。アゾール類としては、例えば、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾールが挙げられる。これらのなかでも、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール等が望ましい。上記エッチング液中のアゾール類の第二銅錯体の含有量は、1～15重量%が望ましい。溶解性および安定性に優れ、また、触媒核を構成するPdなどの貴金属をも溶解させることができるからである。

【0029】

また、酸化銅を溶解させるために、有機酸をアゾール類の第二銅錯体に配合する。上記有機酸の具体例としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、安息香酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、スルファミン酸等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】

エッチング液中の有機酸の含有量は、0.1～30重量%が望ましい。酸化された銅の溶解性を維持し、かつ溶解安定性を確保することができるからである。

上記式(2)に示したように、発生した第一銅錯体は、酸の作用で溶解し、酸素と結合して第二銅錯体となって、再び銅の酸化に寄与する。

【0031】

銅の溶解やアゾール類の酸化作用を補助するために、ハロゲンイオン、例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン等を上記エッチング液に加えてもよい。

また、塩酸、塩化ナトリウム等を添加することにより、ハロゲンイオンを供給することができる。エッチング液中のハロゲンイオンの含有量は、0.01～20重量%が望ましい。形成された粗化面と層間樹脂絶縁層との密着性に優れるからである。

【0032】

エッチング液を調製する際には、アゾール類の第二銅錯体と有機酸（必要に応じ

てハロゲンイオンを有するものを使用)を、水に溶解する。また、上記エッチング液として、市販のエッチング液、例えば、メック社製、商品名「メック エッチボンド」を使用する。上記エッチング液を用いた場合のエッチング量は1~10 μm が望ましい。エッチング量が10 μm を超えると、形成された粗化面とバリアホール導体との接続不良を起こし、一方、エッチング量が1 μm 未満では、その上に形成する層間樹脂絶縁層との密着性が不十分となるからである。

【0033】

上記方法により形成した粗化面は、通常、側面を残して研磨され、樹脂層と導体回路との平滑性が確保される。

【0034】

この後、再び導体回路に粗化処理を施すが、この際には、上述した方法、すなわち研磨処理、エッチング処理、黒化還元処理およびめっき処理のうちのいずれかの方法により粗化面を形成することが望ましい。

なお、導体回路に粗化面を形成した後、研磨処理を施すことなく、層間樹脂絶縁層を形成してもよい。

【0035】

(2) 次いで、上記(1)の工程を経た基板を加熱装置に入れ、大気雰囲気下、100~200℃で10分~3時間加熱することにより酸化処理を施し、エッチングにより形成された導体回路の粗化面、または、めっき等により形成された導体回路上の粗化層の表面に酸化膜を形成する。

【0036】

(3) 次に、上記(2)で作製した基板の上に、有機溶剤を含む粗化面形成用樹脂組成物を塗布、乾燥して粗化面形成用樹脂組成物の層を設ける。

【0037】

上記粗化面形成用樹脂組成物は、酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に対して難溶性の未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に、酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に対して可溶性の物質が分散されたものが望ましい。

なお、本発明で使用する「難溶性」「可溶性」という語は、同一の粗化液に同一

時間浸漬した場合に、相対的に溶解速度の早いものを便宜上「可溶性」といい、相対的に溶解速度の遅いものを便宜上「難溶性」と呼ぶ。

【0038】

上記耐熱性樹脂マトリックスとしては、例えば、熱硬化性樹脂や熱硬化性樹脂（熱硬化基の一部を感光化したものも含む）と熱可塑性樹脂との複合体などを使用することができる。

【0039】

上記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、熱硬化性ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。また、上記熱硬化性樹脂を感光化する場合は、メタクリル酸やアクリル酸などを用い、熱硬化基を（メタ）アクリル化反応させる。特にエポキシ樹脂の（メタ）アクリレートが最適である。

【0040】

上記エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などを使用することができる。

上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミドなどを使用することができる。

【0041】

上記酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に対して可溶性の物質は、無機粒子、樹脂粒子、金属粒子、ゴム粒子、液相樹脂および液相ゴムから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

【0042】

上記無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、ドロマイトなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記アルミナ粒子は、ふっ酸で溶解除去することができ、炭酸カルシウムは塩酸で溶解除去することができる。また、ナトリウム含有シリカやドロマイトはアルカリ水溶液で溶解除去することができる。

【0043】

上記樹脂粒子としては、例えば、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアニミン樹脂など）、エポキシ樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂など挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

なお、上記エポキシ樹脂は、酸や酸化剤に溶解するものや、これらに難溶解性のものを、オリゴマーの種類や硬化剤を選択することにより任意に製造することができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂をアミン系硬化剤で硬化させた樹脂はクロム酸に非常によく溶けるが、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂をイミダゾール硬化剤で硬化させた樹脂は、クロム酸には溶解しにくい。

【0044】

上記樹脂粒子は予め硬化処理されていることが必要である。硬化させておかないと上記樹脂粒子が樹脂マトリックスを溶解させる溶剤に溶解してしまうため、均一に混合されてしまい、酸や酸化剤で樹脂粒子のみを選択的に溶解除去することができないからである。

【0045】

上記金属粒子としては、例えば、金、銀、銅、スズ、亜鉛、ステンレス、アルミニウムなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記ゴム粒子としては、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリクロロプレングム、ポリイソプレングム、アクリルゴム、多硫系剛性ゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、ABS樹脂などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0046】

上記液相樹脂としては、上記熱硬化性樹脂の未硬化溶液を使用することができ、このような液相樹脂の具体例としては、例えば、未硬化のエポキシオリゴマーとアミン系硬化剤の混合液などが挙げられる。

上記液相ゴムとしては、例えば、上記ゴムの未硬化溶液などを使用することができる。

【0047】

上記液相樹脂や液相ゴムを用いて上記感光性樹脂組成物を調製する場合には、耐熱性樹脂マトリックスと可溶性の物質が均一に相溶しない（つまり相分離するように）ように、これらの物質を選択する必要がある。

上記基準により選択された耐熱性樹脂マトリックスと可溶性の物質とを混合することにより、上記耐熱性樹脂マトリックスの「海」の中に液相樹脂または液相ゴムの「島」が分散している状態、または、液相樹脂または液相ゴムの「海」の中に、耐熱性樹脂マトリックスの「島」が分散している状態の感光性樹脂組成物を調製することができる。

【0048】

そして、このような状態の感光性樹脂組成物を硬化させた後、「海」または「島」の液相樹脂または液相ゴムを除去することにより粗化面を形成することができる。

【0049】

上記粗化液として用いる酸としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸や、蟻酸、酢酸などの有機酸などが挙げられるが、これらのなかでは有機酸を用いることが望ましい。粗化处理した場合に、パイアホールから露出する金属導体層を腐食させるにいくからである。

上記酸化剤としては、例えば、クロム酸、アルカリ性過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）の水溶液などを用いることが望ましい。

また、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液が望ましい。

【0050】

本発明において、上記無機粒子、上記金属粒子および上記樹脂粒子を使用する場合は、その平均粒径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

また、特に平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満であって、平均粒径の相対的に大きな粗粒子と平均粒径が相対的に小さな微粒子との混合粒子を組み合わせて使用することにより、無電解めっき膜の溶解残渣をなくし、めっきレジスト下のパラジウム触媒量を少なくし、しかも、浅くて複雑な粗化面を形成することができる。そして、このような複雑な粗化面を形成することにより、浅い粗化面でも実用的なピール強

度を維持することができる。

【0051】

上記粗粒子と微粒子とを組み合わせることにより、浅くて複雑な粗化面を形成することができるのは、使用する粒子径が粗粒子で平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ 未満であるため、これらの粒子が溶解除去されても形成されるアンカーは浅くなり、また、除去される粒子は、相対的に粒子径の大きな粗粒子と相対的に粒子径の小さな微粒子の混合粒子であるから、形成される粗化面が複雑になるのである。

また、この場合、使用する粒子径は、粗粒子で平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ 未満であるため、粗化が進行しすぎて空隙を発生させることはなく、形成した層間樹脂絶縁層は層間絶縁性に優れている。

【0052】

上記粗粒子は平均粒径が $0.8\ \mu\text{m}$ を超え $2.0\ \mu\text{m}$ 未満であり、微粒子は平均粒径が $0.1\sim 0.8\ \mu\text{m}$ であることが望ましい。

この範囲では、粗化面の深さは概ね $R_{\text{max}} = 3\ \mu\text{m}$ 程度となり、セミアディティブ法では、無電解めっき膜をエッチング除去しやすいだけではなく、無電解めっき膜下の Pd 触媒をも簡単に除去することができ、また、実用的なピール強度 $1.0\sim 1.3\ \text{kg/cm}$ を維持することができるからである。

【0053】

上記粗化面形成用樹脂組成物中の有機溶剤の含有量は、10重量%以下であることが望ましい。

粗化面形成用樹脂組成物の塗布を行う際には、ロールコータ、カーテンコータなどを使用することができる。

【0054】

(4) 上記(3)で形成した粗化面形成用樹脂組成物層を乾燥して半硬化状態とした後、バイアホール用開口を設ける。

粗化面形成用樹脂組成物層を乾燥させた状態では、導体回路パターン上の上記樹脂組成物層の厚さが薄く、大面積を持つプレーン層上の層間樹脂絶縁層の厚さが厚くなり、また導体回路と導体回路非形成部の凹凸に起因して、層間樹脂絶縁層に凹凸が発生していることが多いため、金属板や金属ロールを用い、加熱しながら

ら押圧して、層間樹脂絶縁層の表面を平坦化することが望ましい。

【0055】

バイアホール用開口は、粗化面形成用樹脂組成物層に紫外線などを用いて露光した後現像処理を行うことにより形成する。また、露光現像処理を行う場合には、前述したバイアホール用開口に相当する部分に、黒円のパターンが描画されたフォトリソマスク（ガラス基板が好ましい）の黒円のパターンが描画された側を粗化面形成用樹脂組成物層に密着させた状態で載置し、露光、現像処理する。

【0056】

(5) に、粗化面形成用樹脂組成物層を硬化させて層間樹脂絶縁層とし、この層間樹脂絶縁層を粗化する。

粗化処理は、上記層間樹脂絶縁層の表面に存在する、無機粒子、樹脂粒子、金属粒子、ゴム粒子、液相樹脂、液相ゴムから選ばれる少なくとも1種の可溶性の物質を、上記した酸、酸化剤、アルカリなどの粗化液を用いて除去することにより行うが、このとき、導体回路表面に形成された酸化膜がエッチングされないような条件で粗化処理を施すことが望ましい。従って、使用する粗化液は、10～1000 g/l のクロム酸水溶液または0.1～10 mol/l の過マンガン酸塩のアルカリ水溶液が望ましい。また、上記層間樹脂絶縁層に形成する粗化面の深さは、1～5 μm 程度が望ましい。

【0057】

(6) 次に、粗化された層間樹脂絶縁層表面に触媒核を付与する。触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイドなどを用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムが好ましい。

【0058】

(7) 次に、粗化面全面に無電解めっき膜を形成する。上記無電解めっき液としては、下記の無電解めっき液を用いる。

めっき液組成としては、例えば、EDTA (50 g/l)、硫酸銅 (10 g/l)、HCHO (8 ml/l)、NaOH (10 g/l) を含む水溶液が

望ましい。無電解めっき膜の厚みは0.1～5 μm が望ましく、0.5～3 μm がより望ましい。

【0059】

(8) ついで、無電解めっき膜上に感光性樹脂フィルム（ドライフィルム）をラミネートし、めっきレジストパターンが描画されたフォトマスク（ガラス基板が好ましい）を感光性樹脂フィルムに密着させて載置し、露光、現像処理することにより、めっきレジストパターンを形成する。

【0060】

(9) 次に、めっきレジスト非形成部に電解めっきを施し、導体回路およびバイアホールを形成する。

ここで、上記電解めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましく、その厚みは、1～20 μm が望ましい。

【0061】

(10) さらに、めっきレジストを除去した後、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、塩化第二鉄、塩化第二銅などのエッチング液で無電解めっき膜を溶解除去して、独立した導体回路とする。この後、必要により、クロム酸などでパラジウム触媒核を溶解除去する。

【0062】

(11) 次に、導体回路の表面に粗化面を形成するが、この際には、上述した研磨処理、エッチング処理、黒化還元処理およびめっき処理のうちのいずれかの方法により形成することが望ましい。

この後、上記(2)と同様の方法により、導体回路表面に酸化膜を形成する。

【0063】

(12) 次に、この基板上に、上記粗化面形成用樹脂組成物を用い、上述した方法と同様の方法により層間樹脂絶縁層を形成する。

【0064】

(13) 次に、(4)～(12)の工程を繰り返してさらに上層の導体回路等を設け、その上にはんだパッドとして機能する平板状の導体パッドやバイアホールなどを形成する。最後にソルダーレジスト層およびハンダバンプ等を形成することにより、

多層多層プリント配線板の製造を終了する。なお、以下の方法は、セミアディティブ法によるものであるが、フルアディティブ法を採用してもよい。

【0065】

【実施例】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1)

A. 上層の粗化面形成用樹脂組成物の調製

1)クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量：2500）の25%アクリル化物を80重量%の濃度でジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）に溶解させた樹脂液400重量部、感光性モノマー（東亜合成社製、アロニックスM325）60重量部、消泡剤（サンノブコ社製 S-65）5重量部およびN-メチルピロリドン（NMP）35重量部を容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

【0066】

2)ポリエーテルスルフォン（PES）80重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成社製、ポリマーボール）の平均粒径1.0 μ mのもの72重量部および平均粒径0.5 μ mのもの31重量部を別の容器にとり、攪拌混合した後、さらにNMP 257重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、別の混合組成物を調製した。

【0067】

3)イミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）20重量部、光重合開始剤（ベンゾフェノン）20重量部、光増感剤（チバガイギー社製、EAB）4重量部およびNMP 16重量部をさらに別の容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

そして、1)、2)および3)で調製した混合組成物を混合することにより粗化面形成用樹脂組成物を得た。

【0068】

B. 下層の粗化面形成用樹脂組成物の調製

1)クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量：2500）の25%アクリル化物を80重量%の濃度でジエチレングリコールジメチルエーテ

ル (DMDG) に溶解させた樹脂液 400 重量部、感光性モノマー (東亜合成社製、アロニックス M325) 60 重量部、消泡剤 (サンノブコ社製 S-65) 5 重量部および N-メチルピロリドン (NMP) 35 重量部を容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

【0069】

2) ポリエーテルスルフォン (PES) 80 量部、および、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成社製、ポリマーボール) の平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のもの 145 重量部を別の容器にとり、攪拌混合した後、さらに NMP 285 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、別の混合組成物を調製した。

【0070】

3) イミダゾール硬化剤 (四国化成社製、2E4MZ-CN) 20 重量部、光重合開始剤 (ベンゾフェノン) 20 重量部、光増感剤 (チバガイギー社製、EAB) 4 重量部および NMP 16 重量部をさらに別の容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

そして、1)、2) および 3) で調製した混合組成物を混合することにより無電解めっき用接着剤を得た。

【0071】

C. 樹脂充填剤の調製

1) ビスフェノール F 型エポキシモノマー (油化シェル社製、分子量: 310、YL983U) 100 重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径が $1.6 \mu\text{m}$ で、最大粒子の直径が $15 \mu\text{m}$ 以下の SiO_2 球状粒子 (アドテック社製、CRS 1101-CE) 170 重量部およびレベリング剤 (サンノブコ社製、ペレノール S4) 1.5 重量部を容器にとり、攪拌混合することにより、その粘度が $23 \pm 1^\circ\text{C}$ で $45 \sim 49 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の樹脂充填剤を調製した。

なお、硬化剤として、イミダゾール硬化剤 (四国化成社製、2E4MZ-CN) 6.5 重量部を用いた。

【0072】

D. プリント配線板の製造方法

特平 11-106184

(1) 厚さ 0.6 mm のガラスエポキシ樹脂または BT (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる基板 1 の両面に $18\ \mu\text{m}$ の銅箔 8 がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした (図 1 (a) 参照)。まず、この銅貼積層板をドリル削孔し、無電解めっき処理を施し、パターン状にエッチングすることにより、基板 1 の両面に下層導体回路 4 とスルーホール 9 を形成した。

【0073】

(2) スルーホール 9 および下層導体回路 4 を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、 NaOH (10 g/l)、 NaClO_2 (40 g/l)、 Na_3PO_4 (16 g/l) を含む水溶液を黒化浴 (酸化浴) とする黒化处理、および、 NaOH (19 g/l)、 NaBH_4 (5 g/l) を含む水溶液を還元浴とする還元処理を行い、そのスルーホール 9 を含む下層導体回路 4 の全表面に粗化面 4a、9a を形成した (図 1 (b) 参照)。

【0074】

(3) 樹脂充填剤 10 を、基板の片面にロールコータを用いて塗布することにより、下層導体回路 4 間あるいはスルーホール 9 内に充填し、加熱乾燥させた後、他方の面についても同様に樹脂充填剤 10 を導体回路 4 間あるいはスルーホール 9 内に充填し、加熱乾燥させた (図 1 (c) 参照)。

【0075】

(4) 上記 (3) の処理を終えた基板の片面を、#600 のベルト研磨紙 (三共理化学製) を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン 4 の表面やスルーホール 9 のランド表面に樹脂充填剤 10 が残らないように研磨し、次いで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。

次いで、 100°C で 1 時間、 120°C で 3 時間、 150°C で 1 時間、 180°C で 7 時間の加熱処理を行って樹脂充填剤 10 を硬化した。

【0076】

このようにして、スルーホール 9 や導体回路非形成部に形成された樹脂充填材 10 の表層部および下層導体回路 4 の表面を平坦化し、樹脂充填材 10 と下層導体回路 4 の側面 4a とが粗化面を介して強固に密着し、またスルーホール 9 の内壁

面 9 a と樹脂充填材 10 とが粗化面を介して強固に密着した絶縁性基板を得た（図 1（d）参照）。この工程により、樹脂充填剤 10 の表面と下層導体回路 4 の表面が同一平面となる。ここで、充填した硬化樹脂の T g 点は 155.6℃、線熱膨張係数は $44.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。

【0077】

(5) 上記(4)の処理で露出した下層導体回路 4 およびスルーホール 9 のランド上に、厚さ $2.5 \mu\text{m}$ の Cu-Ni-P 合金からなる粗化層（凹凸層）11 を形成した（図 2（a）参照）。

その形成方法は以下のものである。即ち、硫酸銅（8 g/l）、硫酸ニッケル（0.6 g/l）、クエン酸（15 g/l）、次亜リン酸ナトリウム（29 g/l）、ホウ酸（31 g/l）、界面活性剤（日信化学工業社製、サーフィノール 465）（0.1 g/l）を含む水溶液からなる pH=9 の無電解銅めっき浴に基板を浸漬し、浸漬 1 分後に、4 秒あたりに 1 回の割合で縦および横方向に振動させて、下層導体回路およびスルーホールのランドの表面に、Cu-Ni-P からなる針状合金の粗化層 11 を設けた。

【0078】

(6) この粗化層 11 が設けられた基板を加熱装置に入れ、大気雰囲気下、150℃の温度で 1 間加熱することにより、その表面に厚さが $0.1 \mu\text{m}$ の酸化膜を形成した。この酸化膜の形成は、粗化層の色から判断でき、さらに蛍光 X 線分析装置（Rigaku 社製 RIX2100）を用いることにより、その存在を確認した。但し、形成した酸化膜については図示しない。

(7) 次に、基板の両面に、B の無電解めっき用接着剤（粘度：1.5 Pa·s）をロールコータで塗布し、水平状態で 20 分間放置してから、60℃で 30 分の乾燥を行い、無電解めっき用接着剤層 2 a を形成した。

さらにこの無電解めっき用接着剤層 2 a の上に A の無電解めっき用接着剤（粘度：7 Pa·s）をロールコータを用いて塗布し、水平状態で 20 分間放置してから、60℃で 30 分の乾燥を行い、接着剤層 2 b を形成し、厚さ $35 \mu\text{m}$ の無電解めっき用接着剤層 2 を形成した（図 2（b）参照）。

【0079】

(8) 上記(7) で無電解めっき用接着剤層 2 を形成した基板 1 の両面に、直径 85 μm の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により 500 mJ/cm^2 強度で露光した後、DMDG 溶液でスプレー現像した。この後、さらに、この基板を超高圧水銀灯により 3000 mJ/cm^2 強度で露光し、100℃で1時間、150℃で5時間の加熱処理を施し、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた直径 85 μm のバイアホール用開口 6 を有する厚さ 35 μm の層間樹脂絶縁層 2 を形成した (図 2 (c) 参照)。

【0080】

(9) バイアホール用開口 6 を形成した基板を、800 g/l のクロム酸を含む 70℃の溶液に 19 分間浸漬し、層間樹脂絶縁層 2 の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去することにより、層間樹脂絶縁層 2 の表面を粗面 (深さ 3 μm) とした (図 2 (d) 参照)。

この際、下層導体回路 4 上の粗化層 11 の表面に形成された酸化膜はエッチングされておらず、ボイドも発生していなかった。

【0081】

(10) 次に、上記処理を終えた基板を、中和溶液 (シブレイ社製) に浸漬してから水洗いした。さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒 (アトテック製) を付与することにより、層間樹脂絶縁層 2 の表面およびバイアホール用開口 6 の内壁面に触媒核を付着させた。

【0082】

(11) 次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ 0.8 μm の無電解銅めっき膜 12 を形成した (図 3 (a) 参照)。このとき、めっき膜が薄いため無電解めっき膜表面には、凹凸が観察された。

〔無電解めっき水溶液〕

EDTA	50	g/l
硫酸銅	10	g/l
HCHO	8	ml/l
NaOH	10	g/l
α 、 α' - ビピリジル	80	mg/l

特平 11-106184

ポリエチレングリコール (PEG) 0.1 g/l

〔無電解めっき条件〕

70℃の液温度で30分

【0083】

(12)市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜12に貼り付け、マスクを載置して、 100 mJ/cm^2 で露光し、0.8%炭酸ナトリウム水溶液で現像処理することにより、めっきレジスト3を設けた(図3(b)参照)。

【0084】

(13)ついで、基板を50℃の水で洗浄して脱脂し、25℃の水で水洗後、さらに硫酸で洗浄してから、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜13を形成した(図3(c)参照)。

〔電解めっき水溶液〕

硫酸 180 g/l

硫酸銅 80 g/l

添加剤 1 ml/l

(アトテックジャパン社製、カパラシドGL)

〔電解めっき条件〕

電流密度 1 A/dm²

時間 30 分

温度 室温

【0085】

(14)めっきレジスト3を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト3下の無電解めっき膜12を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜12と電解銅めっき膜13からなる厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の導体回路(バイアホール7を含む)5を形成した。さらに、 800 g/l のクロム酸を含む70℃の溶液に3分間浸漬して、導体回路非形成部分に位置する導体回路間の層間樹脂絶縁層2の表面を $1\text{ }\mu\text{m}$ エッチング処理し、その表面に残存するパラジウム触媒を除去した(図3(d)参照)。

【0086】

(15) 導体回路 5 を形成した基板を、硫酸銅 (8 g/l)、硫酸ニッケル (0.6 g/l)、クエン酸 (15 g/l)、次亜リン酸ナトリウム (29 g/l)、ホウ酸 (31 g/l)、界面活性剤 (日信化学工業社製、サーフィノール 465) (0.1 g/l) を含む水溶液からなる pH=9 の無電解銅めっき浴に基板を浸漬し、浸漬 1 分後に、4 秒あたりに 1 回の割合で縦および横方向に振動させて、下層導体回路およびスルーホールランドの表面に、Cu-Ni-P からなる針状合金の粗化層 11 を設けた (図 4 (a) 参照)。このとき、形成した粗化層 11 を EPMA (蛍光 X 線分析装置) で分析したところ、Cu: 98 モル%、Ni: 1.5 モル%、P: 0.5 モル% の組成比であった。

【0087】

(16) 上記 (6)~(15) の工程を繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成し、多層配線板を得た。但し、Sn 置換は行わなかった (図 4 (b)~図 5 (b) 参照)。

【0088】

(17) 次に、ジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) に 60 重量% の濃度になるように溶解させた、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬社製) のエポキシ基 50% をアクリル化した感光性付与のオリゴマー (分子量: 4000) 46.67 重量部、メチルエチルケトンに溶解させた 80 重量% のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェル社製、商品名: エピコート 1001) 6.67 重量部、同じくビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェル社製、商品名: エピコート E-1001-B80) 6.67 重量部、イミダゾール硬化剤 (四国化成社製、商品名: 2E4MZ-CN) 1.6 重量部、感光性モノマーである 2 官能アクリルモノマー (日本化薬社製、商品名: R604) 4.5 重量部、同じく多価アクリルモノマー (共栄化学社製、商品名: DPE6A) 1.5 重量部、アクリル酸エステル重合体からなるレベリング剤 (共栄化学社製、商品名: ポリフロ-NO. 75) 0.36 重量部を容器にとり、攪拌、混合して混合組成物を調製し、この混合組成物に対して光重合開始剤としてイルガキュア I-907 (チバガイギー社製) 2.0 重量部、光増感剤としての DETX-S (日本化薬社製) 0.2 重量部、DMDG 0.6 重量部を加えることにより、粘度を

25℃で $1.4 \pm 0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整した solderレジスト組成物を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器社製、DVL-B型）で60rpmの場合はローターNo. 4、6rpmの場合はローターNo. 3によった。

【0089】

(18)次に、多層配線基板の両面に、上記 solderレジスト組成物を20μmの厚さで塗布し、70℃で20分間、70℃で30分間の条件で乾燥処理を行った後、solderレジスト開口部のパターンが描画された厚さ5mmのフォトマスクを solderレジスト層に密着させて 1000 mJ/cm^2 の紫外線で露光し、DMTG溶液で現像処理し、200μmの直径の開口を形成した。

そして、さらに、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件でそれぞれ加熱処理を行って solderレジスト層を硬化させ、開口を有し、その厚さが20μmの solderレジストパターン層14を形成した。

【0090】

(19)次に、solderレジスト層14を形成した基板を、塩化ニッケル（30g/l）、次亜リン酸ナトリウム（10g/l）、クエン酸ナトリウム（10g/l）を含むpH=5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5μmのニッケルめっき層15を形成した。さらに、その基板をシアン化金カリウム（2g/l）、塩化アンモニウム（75g/l）、クエン酸ナトリウム（50g/l）、次亜リン酸ナトリウム（10g/l）を含む無電解めっき液に93℃の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層15上に、厚さ0.03μmの金めっき層16を形成した。

【0091】

(20)この後、solderレジスト層14の開口にはんだペーストを印刷して、200℃でリフローすることによりはんだバンプ（はんだ体）17を形成し、はんだバンプ17を有する多層配線プリント基板を製造した（図5（c）参照）。

【0092】

（実施例2）

上記(5) および(16)の工程において、(4) または(15)の工程を終えた基板を水洗

、酸性脱脂した後、ソフトエッチングし、次いで、エッチング液を基板の両面にスプレーで吹きつけて、下層導体回路の表面とスルーホールランド表面と内壁とをエッチングすることにより、下層導体回路の全表面に粗化面を形成したほかは、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

なお、エッチング液として、イミダゾール銅(II) 錯体10重量部、グリコール酸7重量部、塩化カリウム5重量部およびイオン交換水78重量部を混合したものを使用した。

【0093】

(比較例1)

上記(6) および上記(6) と同様の工程において、酸化膜を形成せず、粗化層を形成した基板を、さらにホウフッ化スズ(0.1mol/l) およびチオ尿素(1.0mol/l)を含む温度が50℃で、pHが1.2のめっき浴に浸漬してCu-Sn置換めっきを行い、粗化層の表面に0.3μmのSn層を形成したほかは、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【0094】

(比較例2)

上記(6) および上記(6) と同様の工程において、酸化膜を形成せず、粗化面を形成した基板を、さらにホウフッ化スズ(0.1mol/l) およびチオ尿素(1.0mol/l)を含む温度が50℃で、pHが1.2のめっき浴に浸漬してCu-Sn置換めっきを行い、粗化面が形成された導体回路の表面に、0.3μmのSn層を形成したほかは、実施例2と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【0095】

このようにして製造した実施例1～2および比較例1～2の多層プリント配線板について、-55℃で30分保持した後、125℃で30分保持するヒートサイクルを1000回繰り返すヒートサイクル試験を実施し、バイアホール部分の接続をクロスカットして顕微鏡観察することにより調べた。

その結果、実施例1～2に係る多層プリント配線板では、同様の条件で製造されたもの全てについて、バイアホールは下の導体回路の粗面にしっかりと接続され

、剥離等は全く観察されなかったが、比較例 1～2 に係る多層プリント配線板では、一部のものにバイアホールと下の導体回路との接続部分に剥離が観察された。

【0096】

【発明の効果】

以上説明したように本発明のプリント配線板の製造方法によれば、より簡略化された方法により、粗化面や粗化層が形成された導体回路に保護膜を形成することができ、バイアホールの接続信頼性が確保された多層プリント配線板を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a)～(d) は、本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 2】

(a)～(d) は、本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 3】

(a)～(d) は、本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 4】

(a)～(c) は、本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 5】

(a)～(c) は、本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 6】

(a)～(c) は、本発明の多層プリント配線板の製造方法における酸化膜の形成工程を示す断面図である。

【図 7】

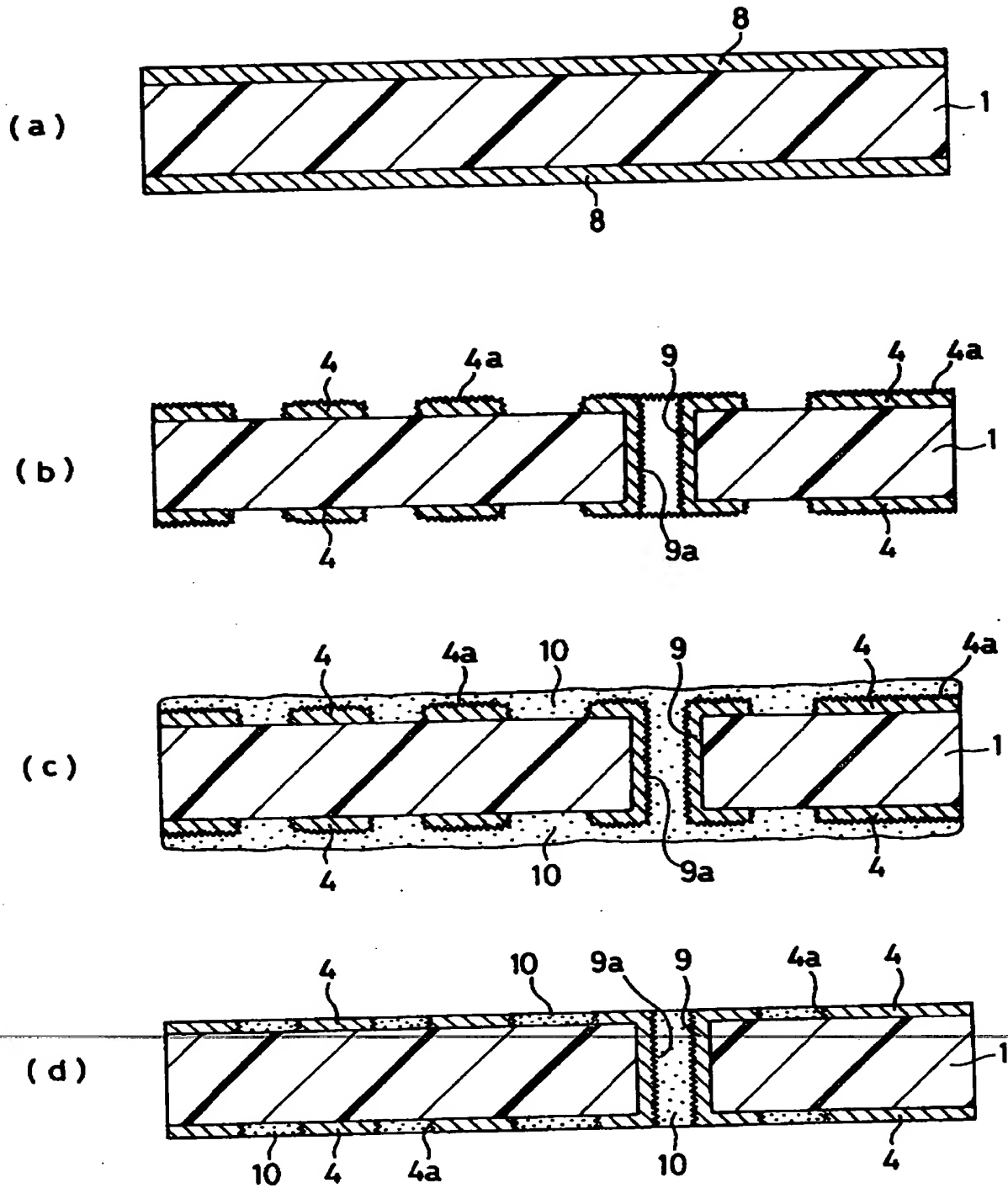
(a) ~ (c) は、従来の多層プリント配線板の製造方法における酸化膜の形成工程を示す断面図である。

【符号の説明】

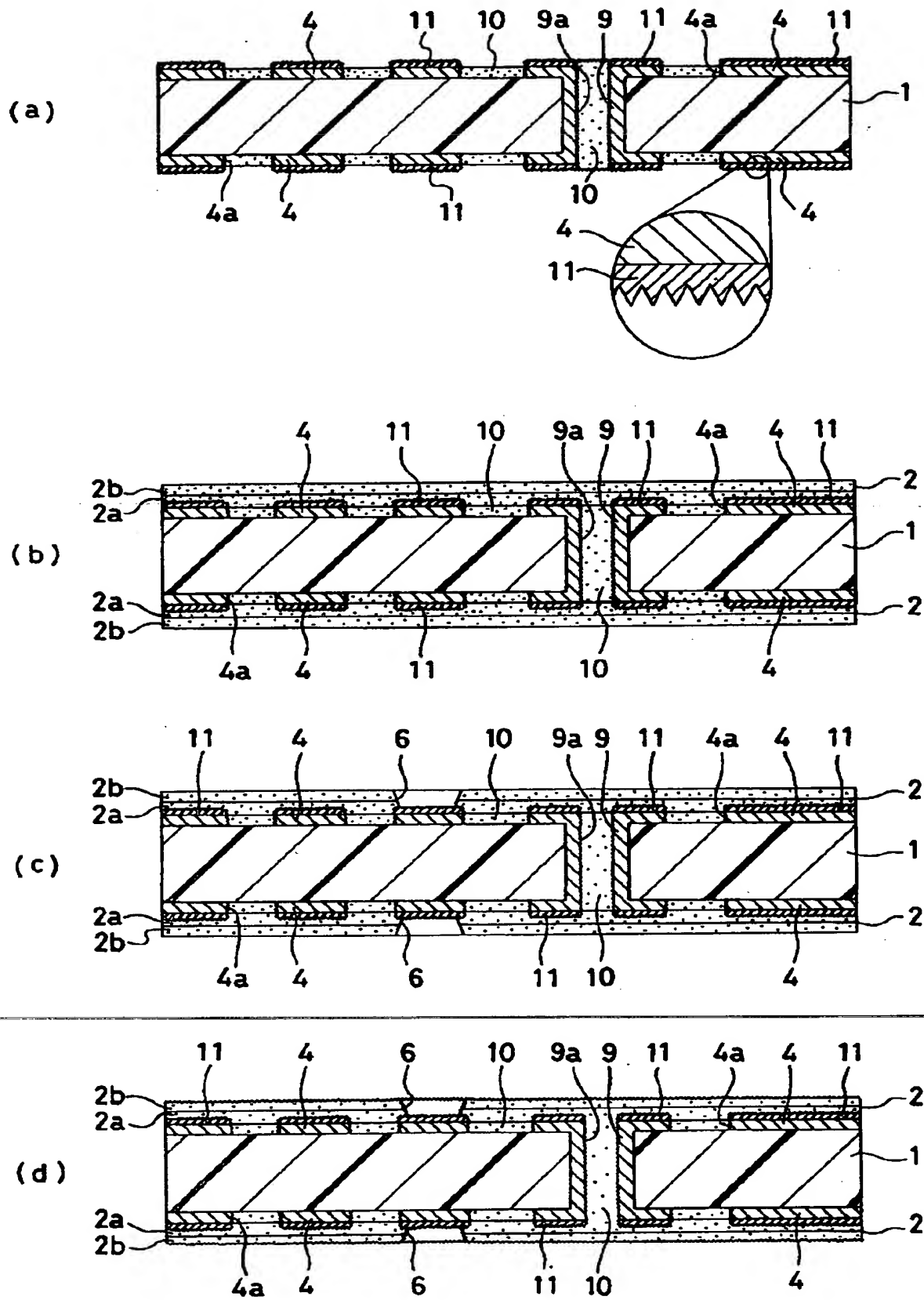
- 1 基板
- 2 層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）
- 4 下層導体回路
- 4 a 粗化面
- 5 上層導体回路
- 7 バイアホール
- 8 銅箔
- 9 スルーホール
- 9 a 粗化面
- 10 樹脂充填材
- 11 粗化層
- 12 無電解めっき膜
- 13 電界めっき膜
- 14 ソルダーレジスト層（有機樹脂絶縁層）
- 15 ニッケルめっき膜
- 16 金めっき膜
- 17 ハンダバンプ
- 18 酸化膜

【書類名】 図面

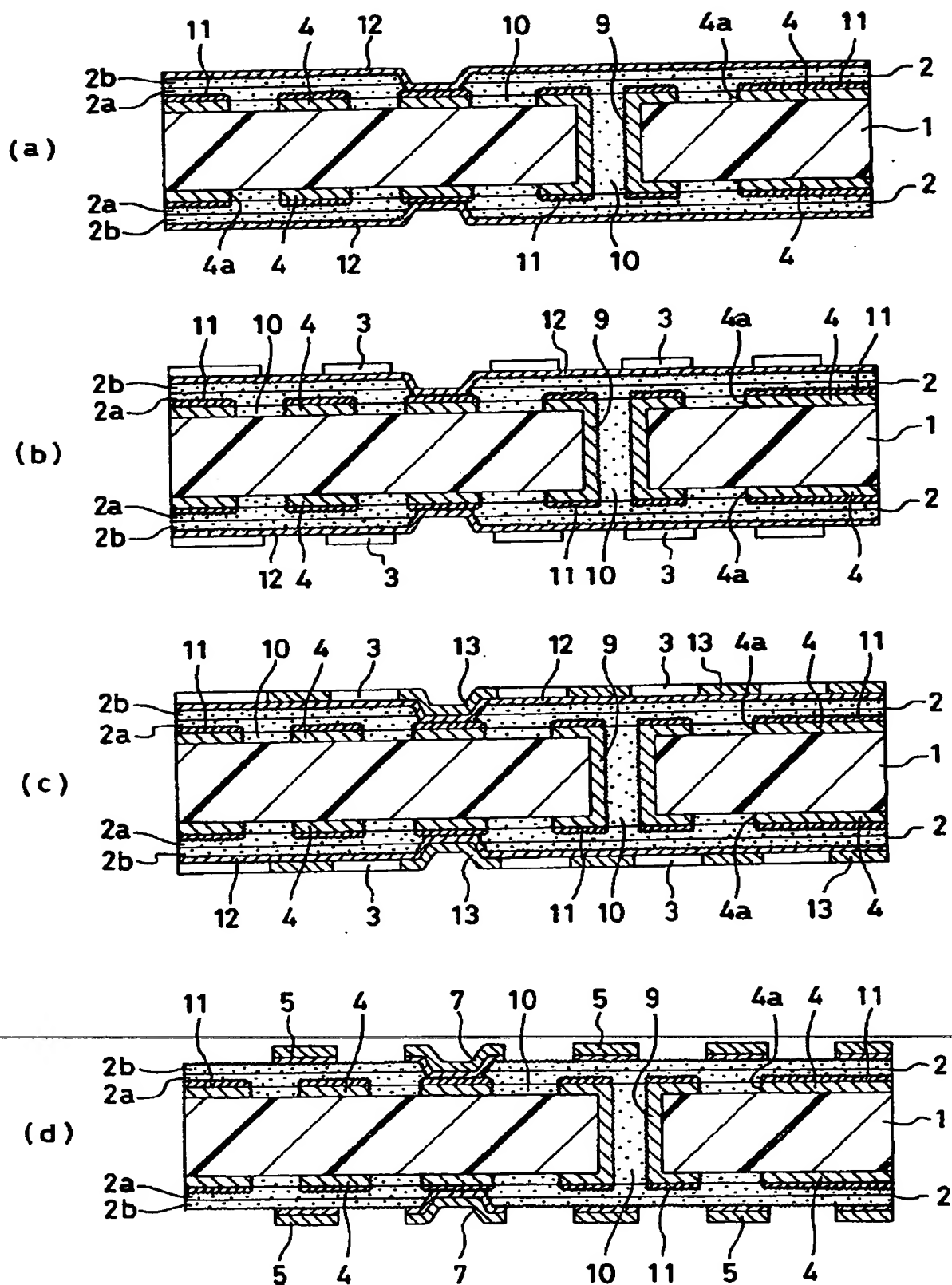
【図 1】



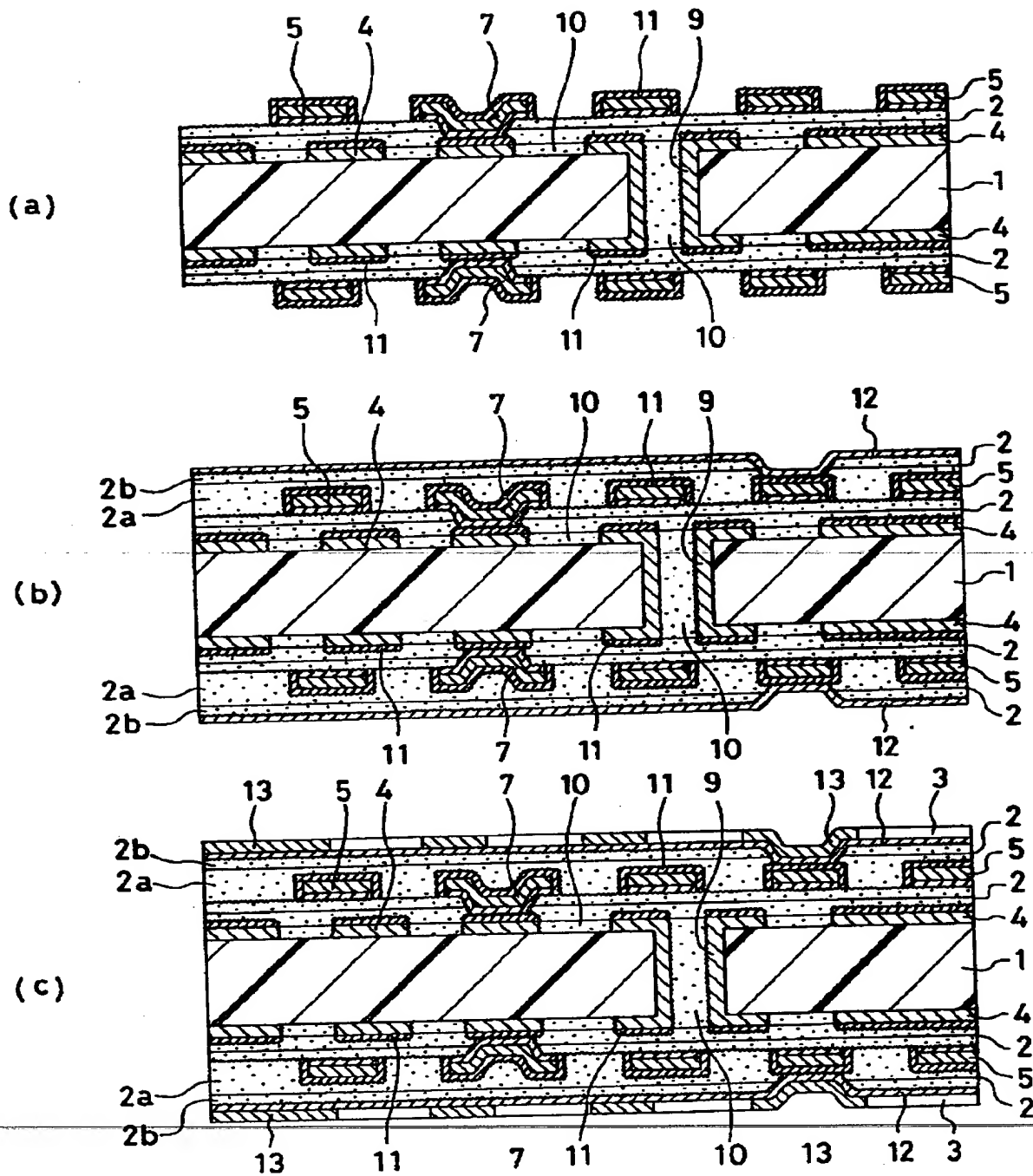
【図 2】



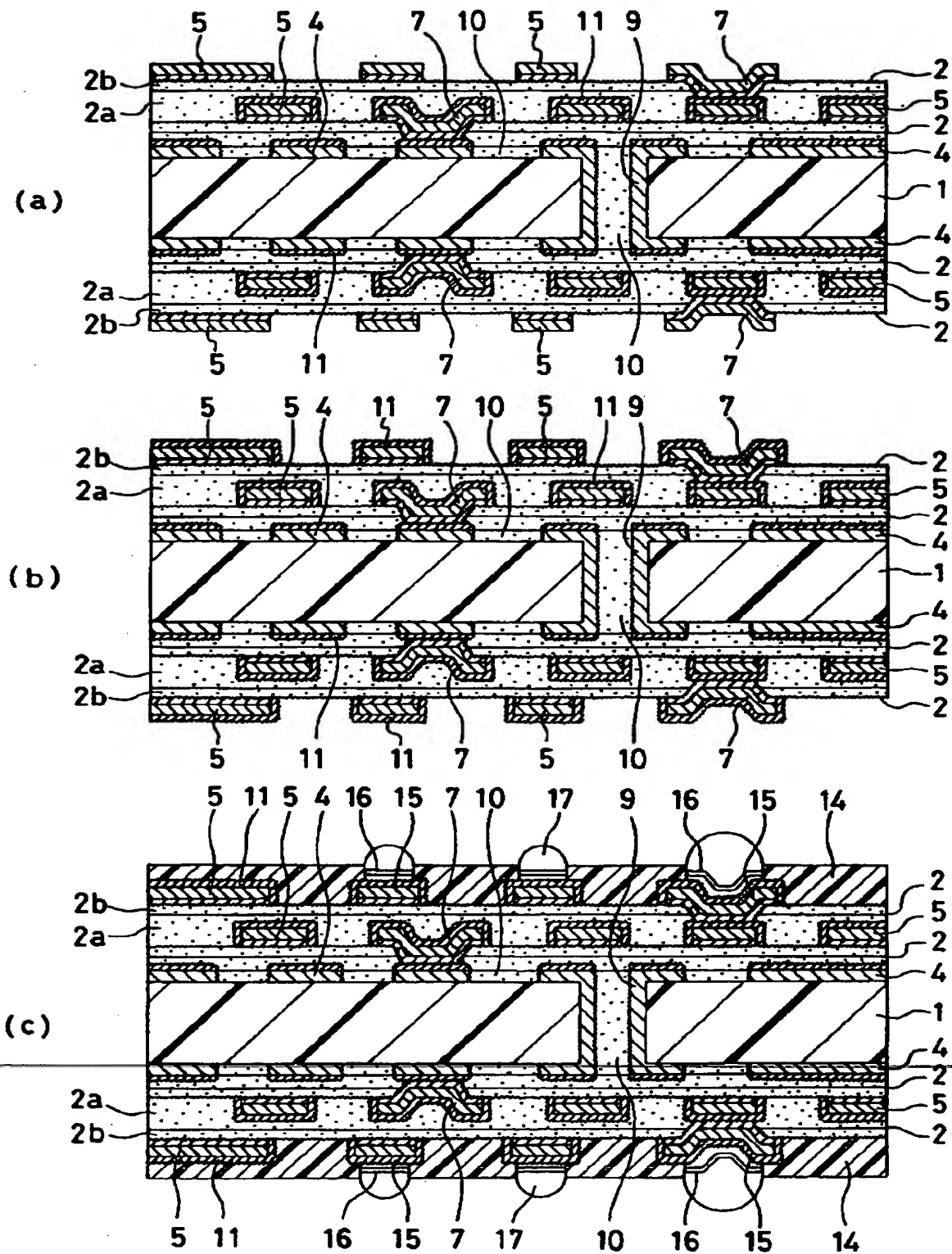
【図 3】



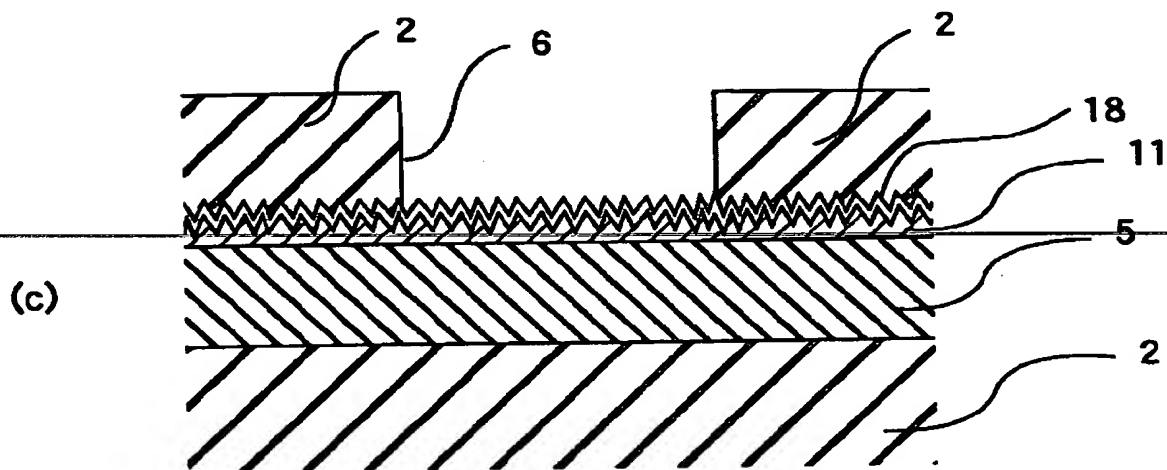
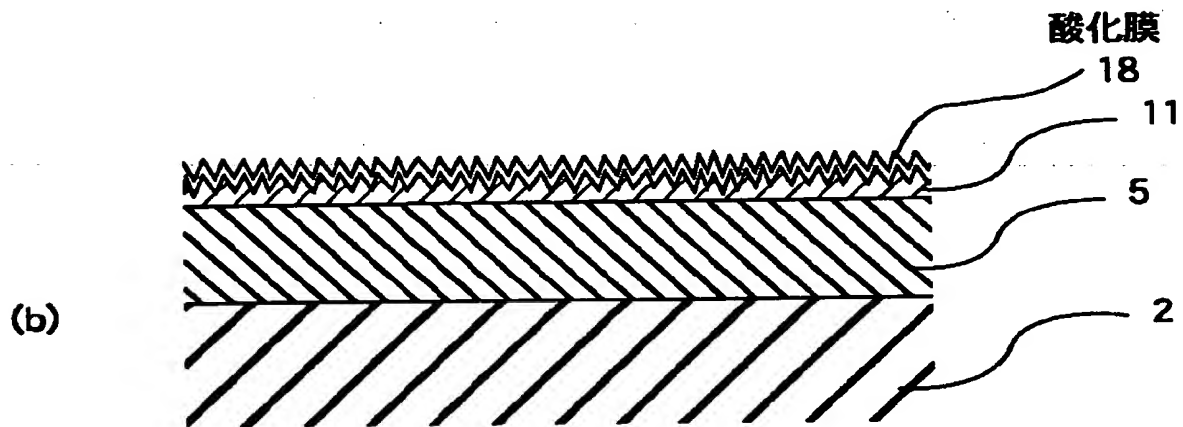
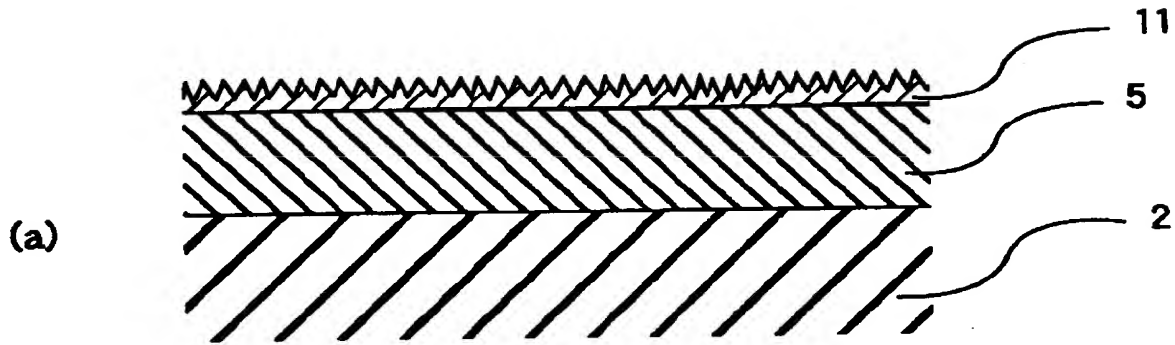
【図4】



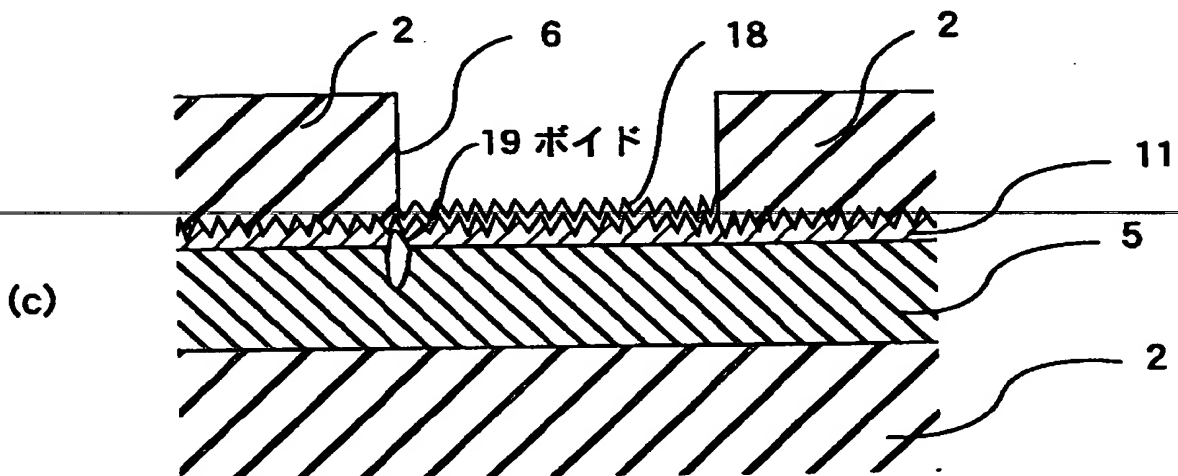
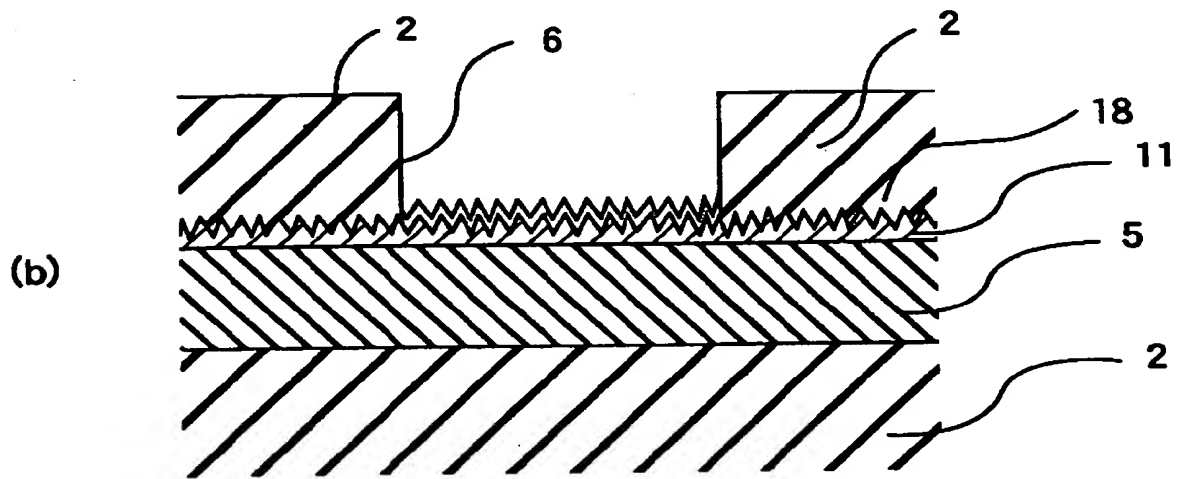
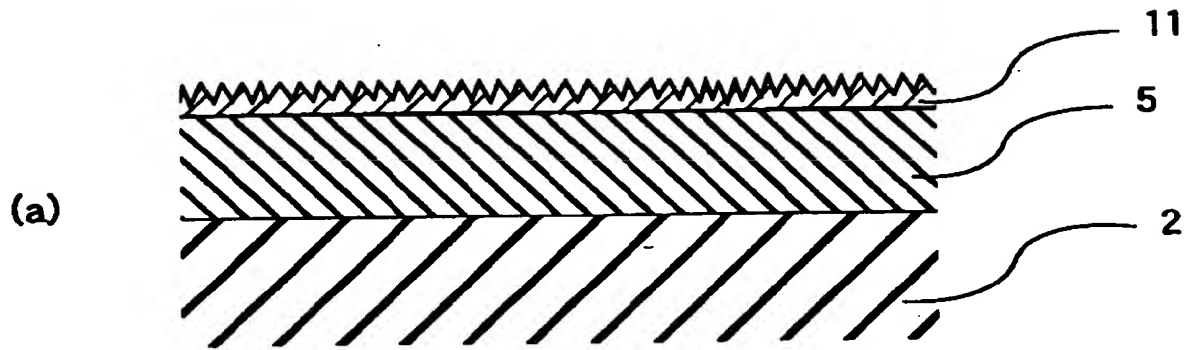
【図 5】



【図 6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導体回路上に形成された粗化面や粗化層を酸等から十分に保護することができ、その上に形成するバイアホールとの接続信頼性を十分に確保することができるとともに、製造工程の簡略化が可能な上記粗化面や粗化層の保護膜の形成方法を含む多層プリント配線板の製造方法を提供すること。

【解決手段】 導体回路を形成した後粗化处理を施して導体回路上に粗化面を形成し、前記粗化面を有する導体回路を層間樹脂絶縁層により被覆した後バイアホール用開口を形成する工程を繰り返すことにより絶縁性基板上に層間樹脂絶縁層を挟んだ複数層からなる導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、導体回路上に粗化面を形成した後、酸化処理を施すことにより、前記粗化面の表面全体に酸化膜を形成し、その後、層間樹脂絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第106184号
受付番号	59900351649
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成11年 4月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 4月14日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000158]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
氏 名 イビデン株式会社

図 12

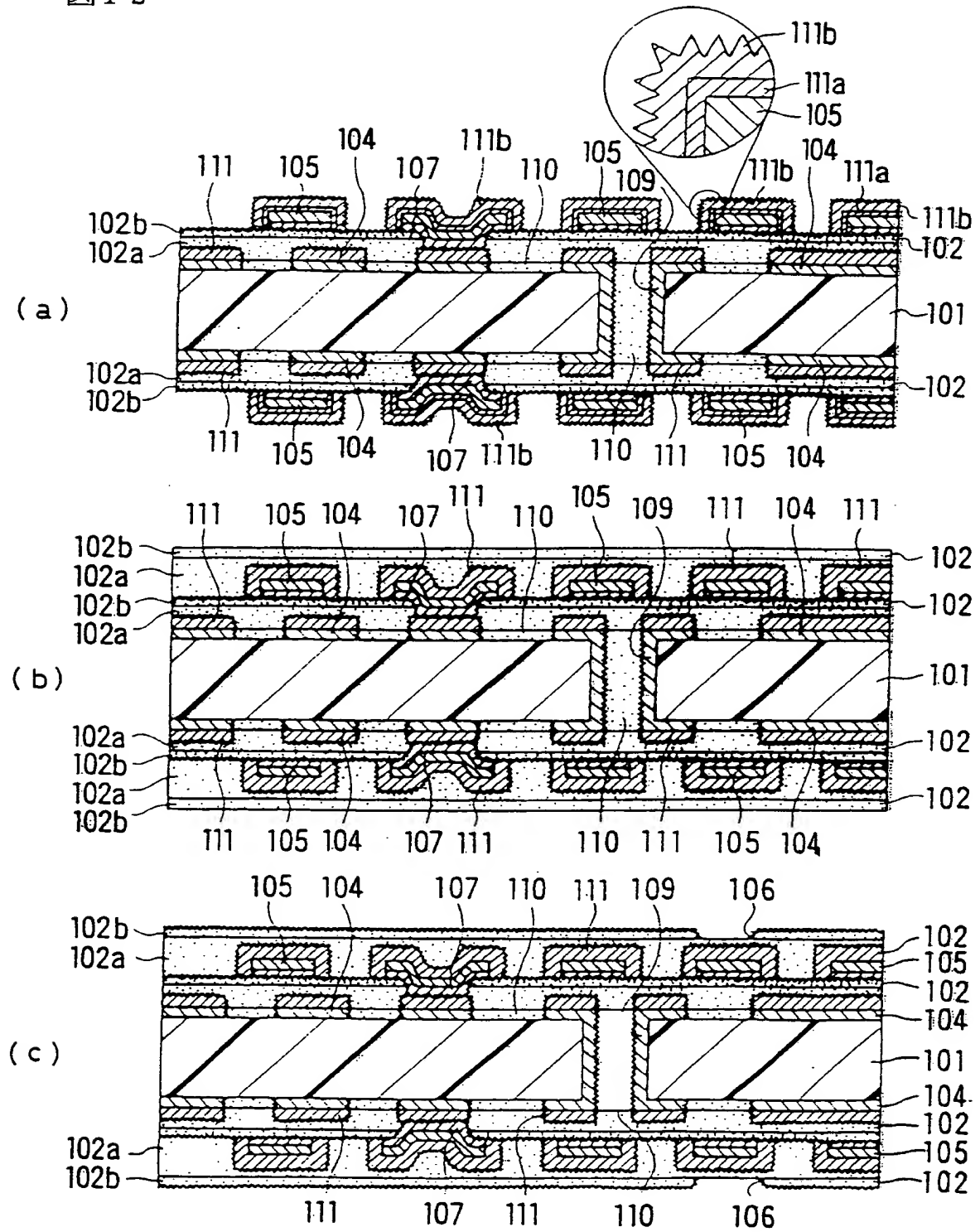


图 13

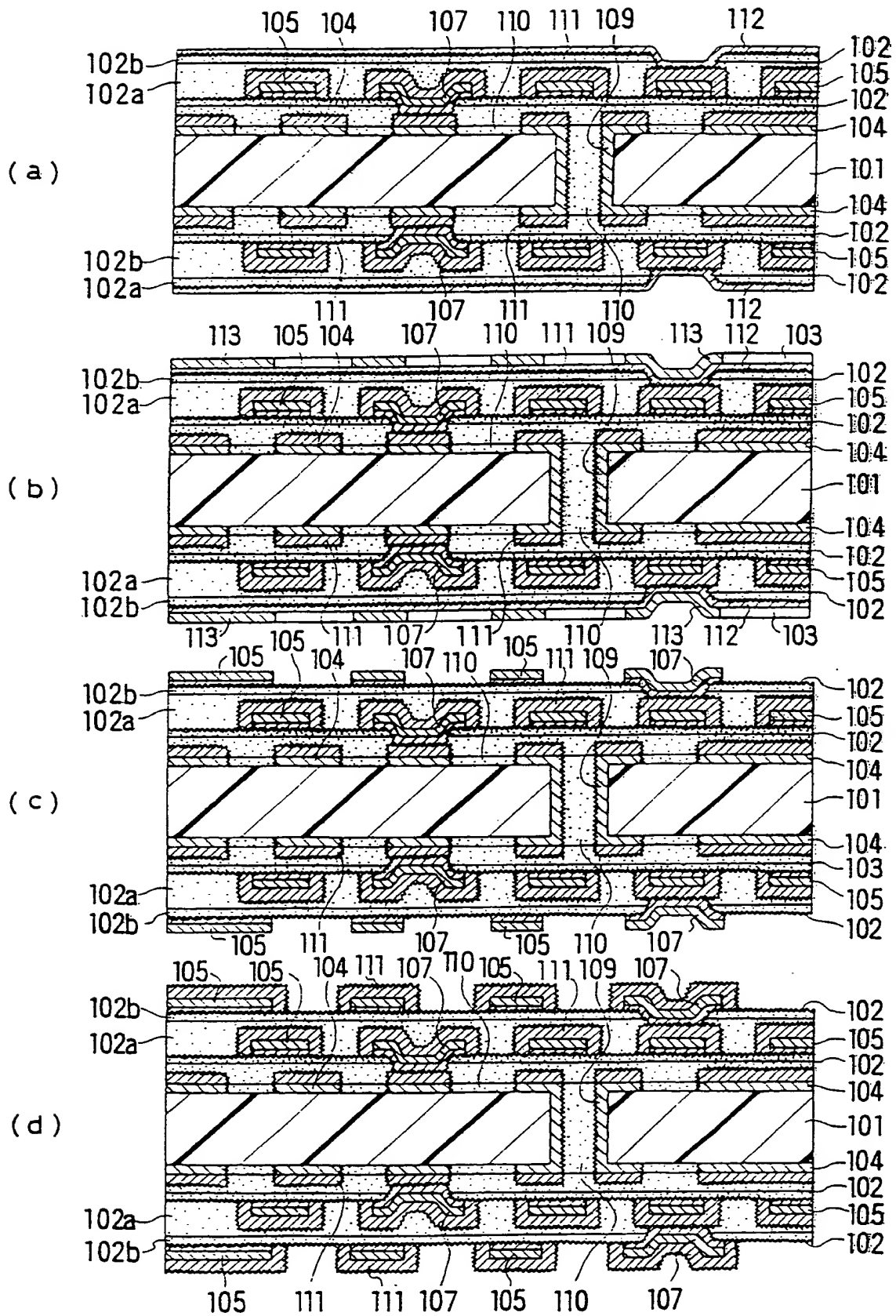


図 14

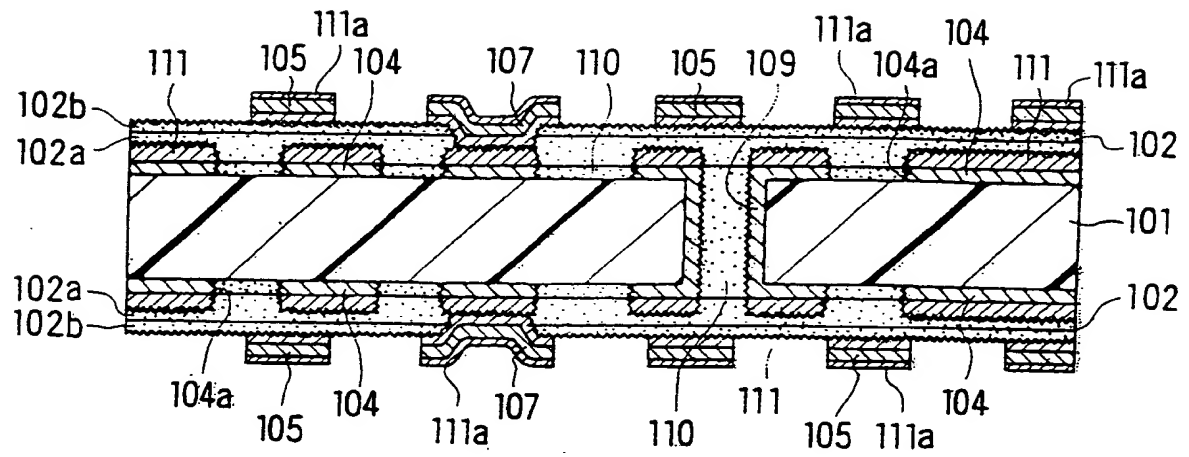


図 15

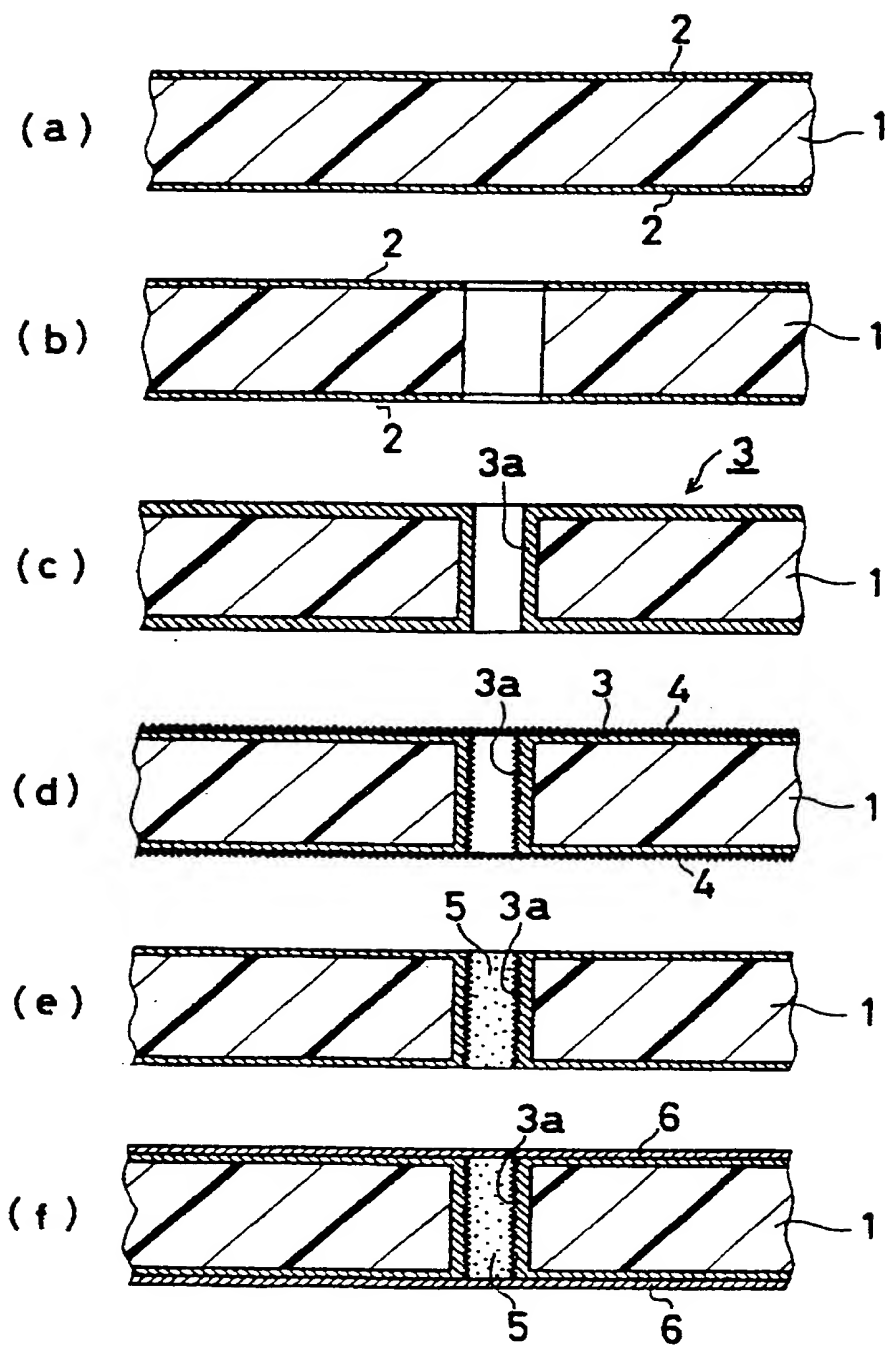
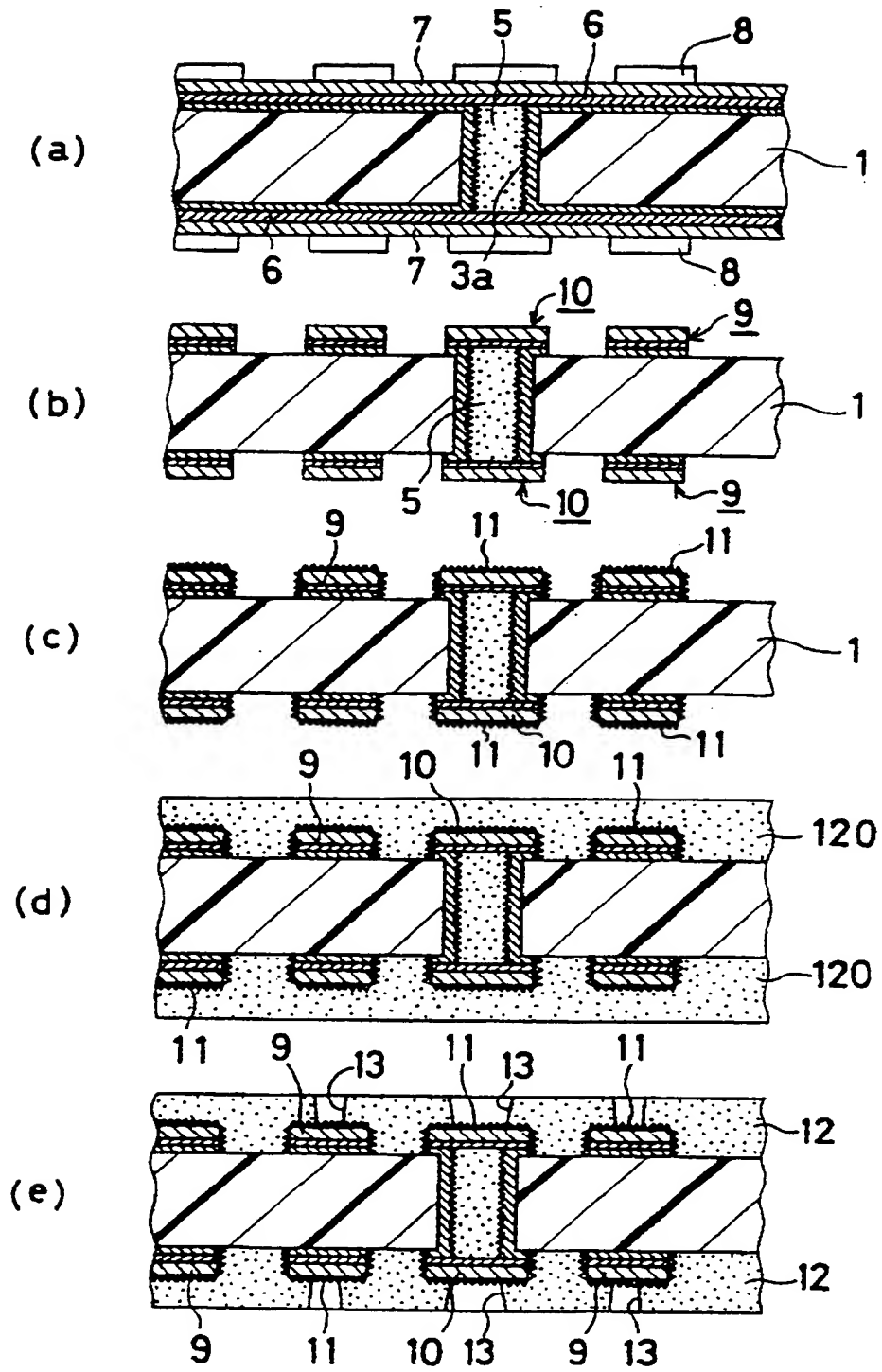


図 16



17

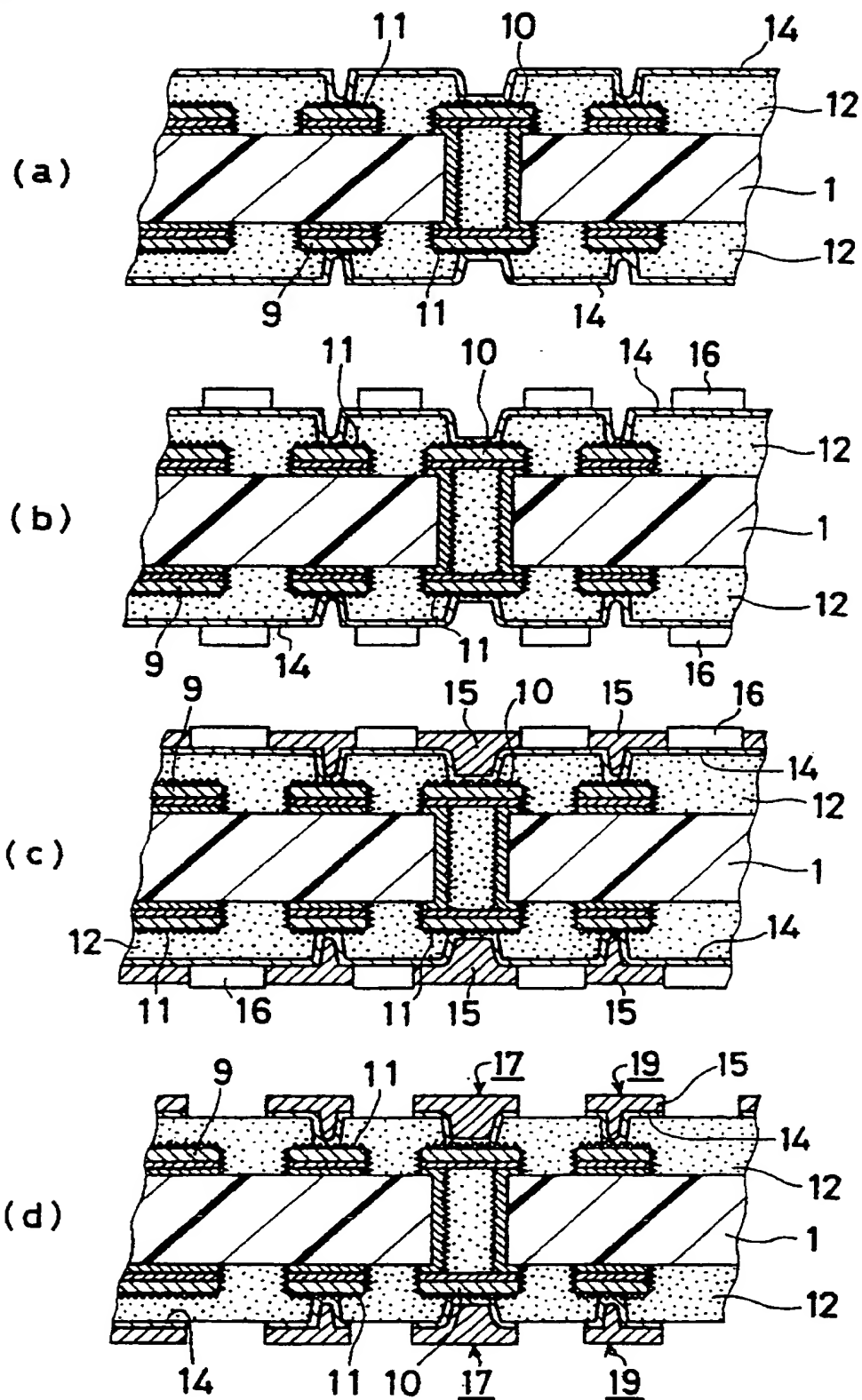


図 18

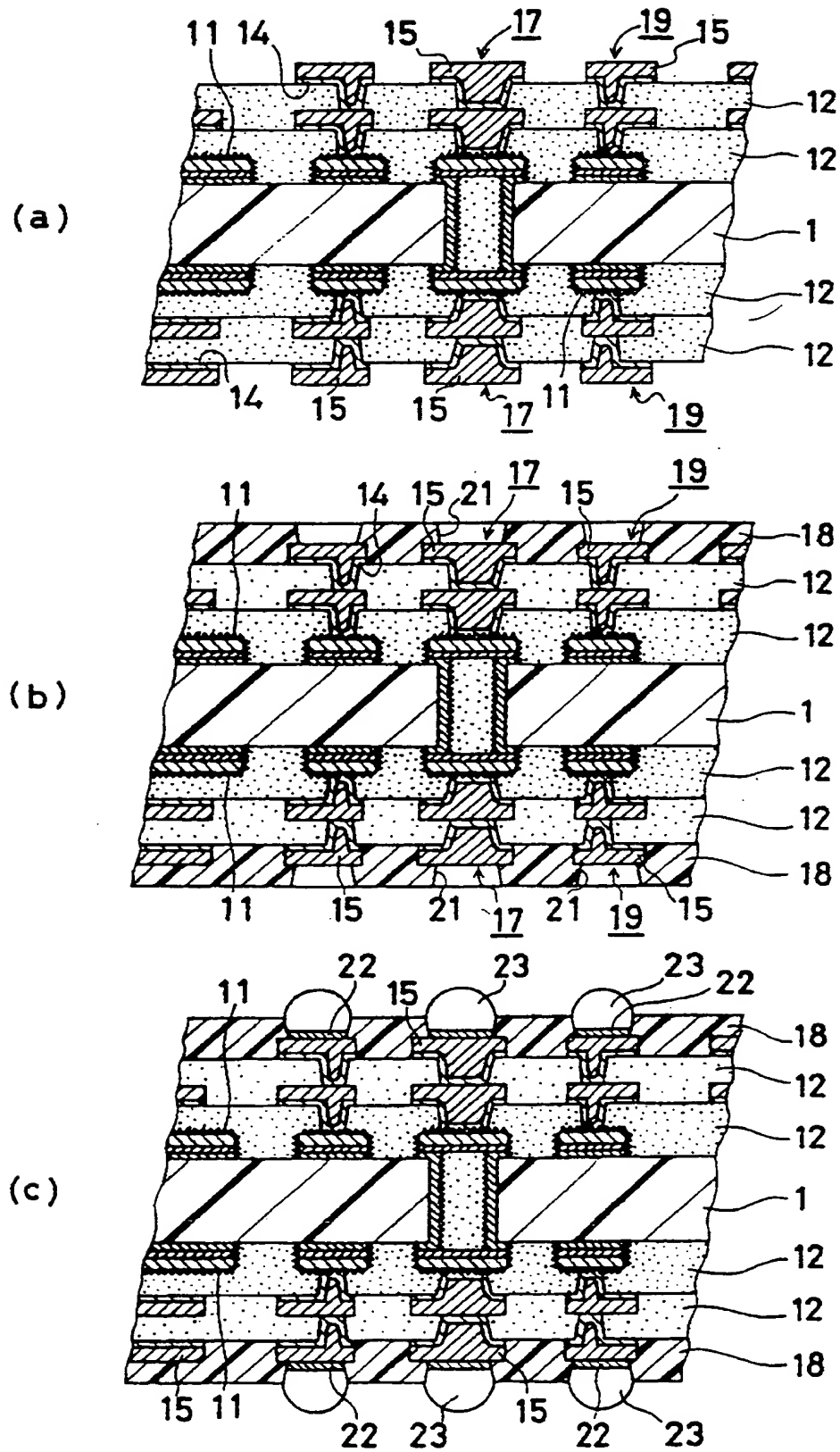
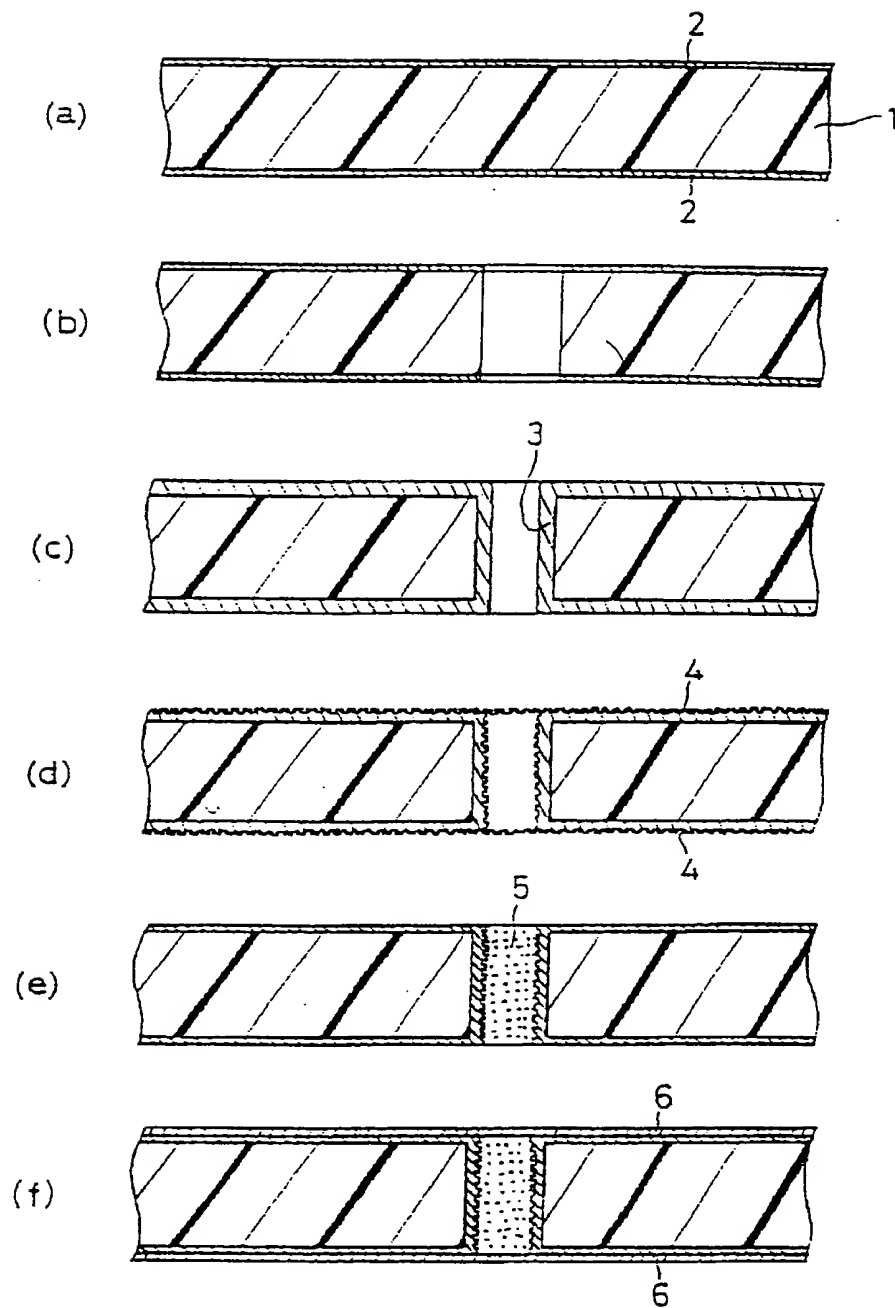


図 19



20

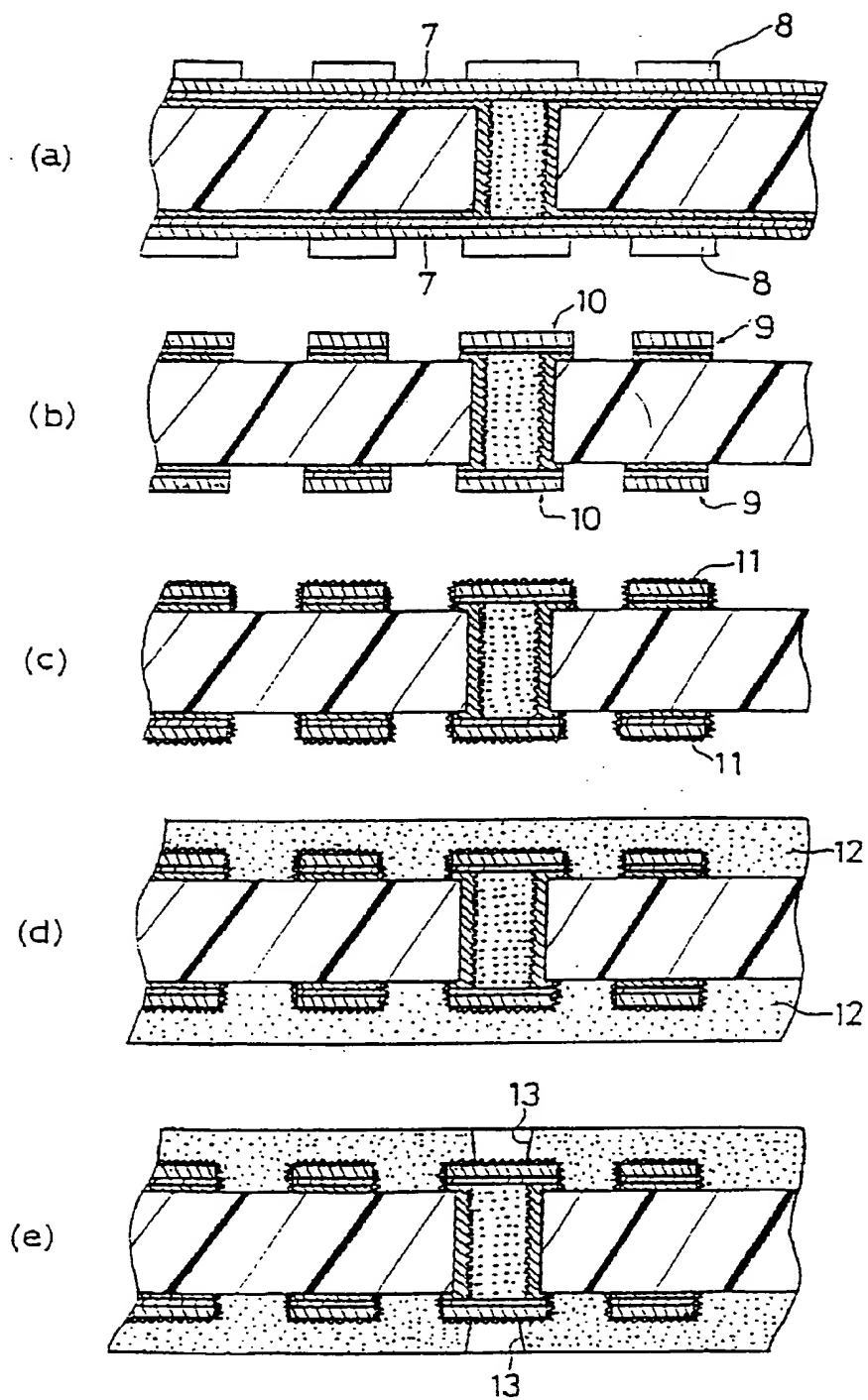
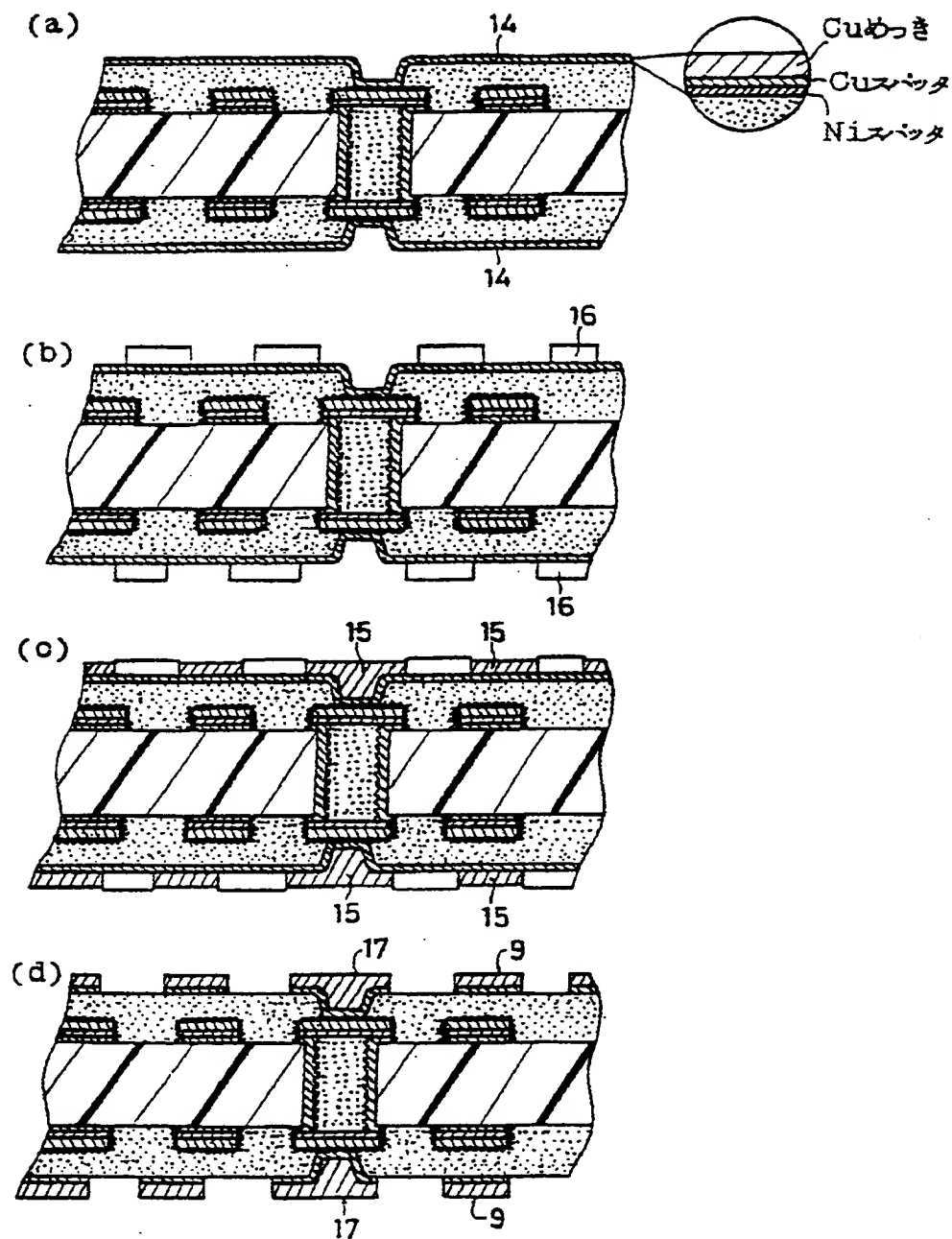


図 2 1



22

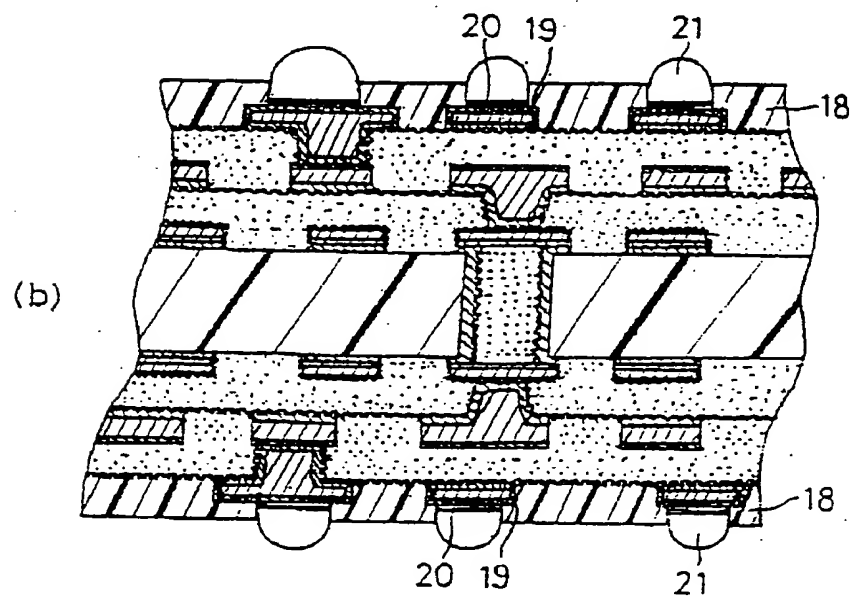
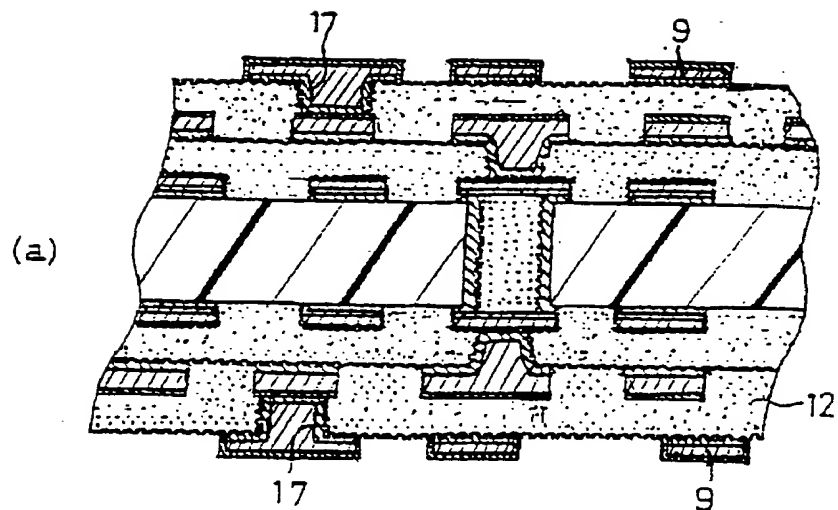
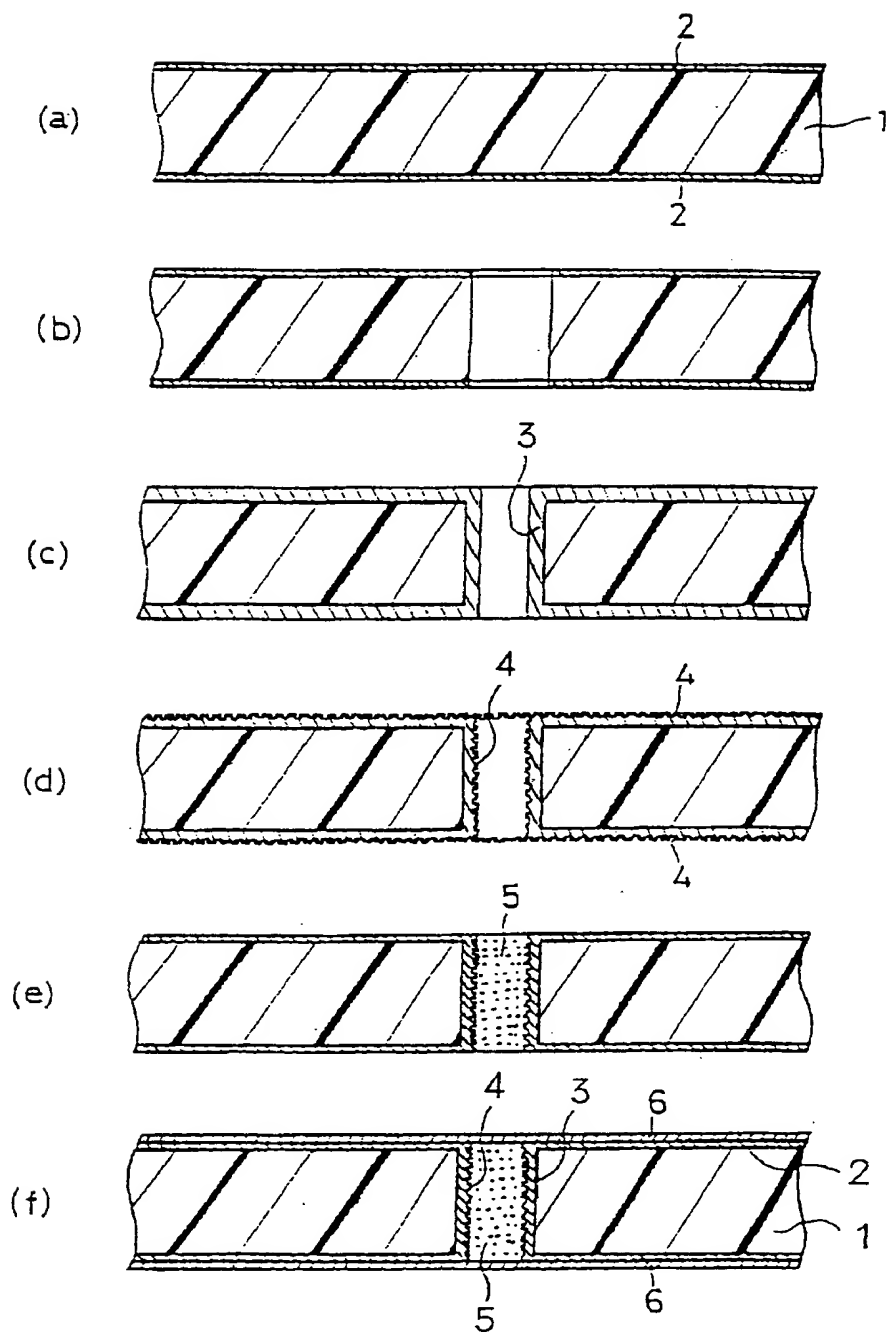


図 23



24

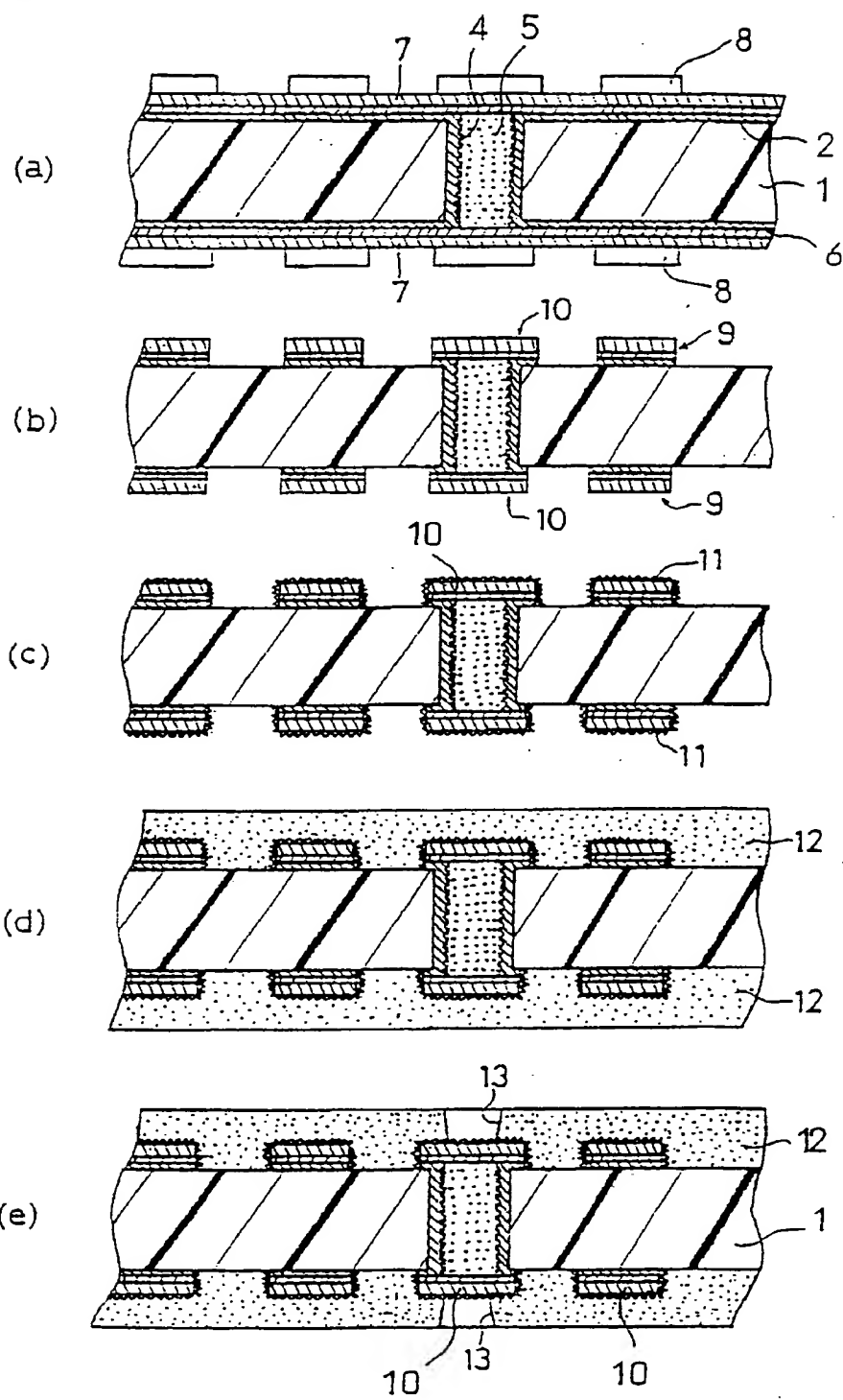
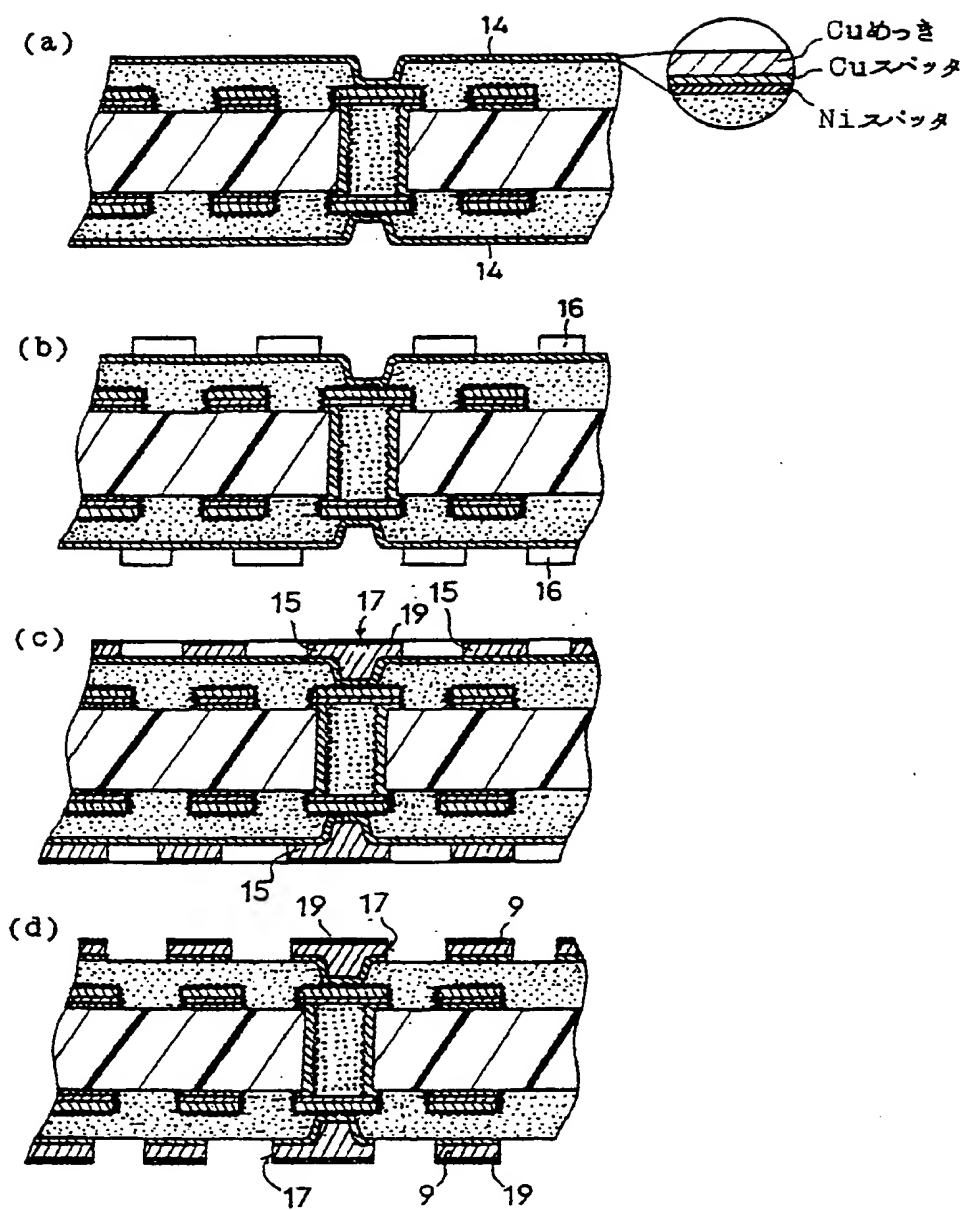
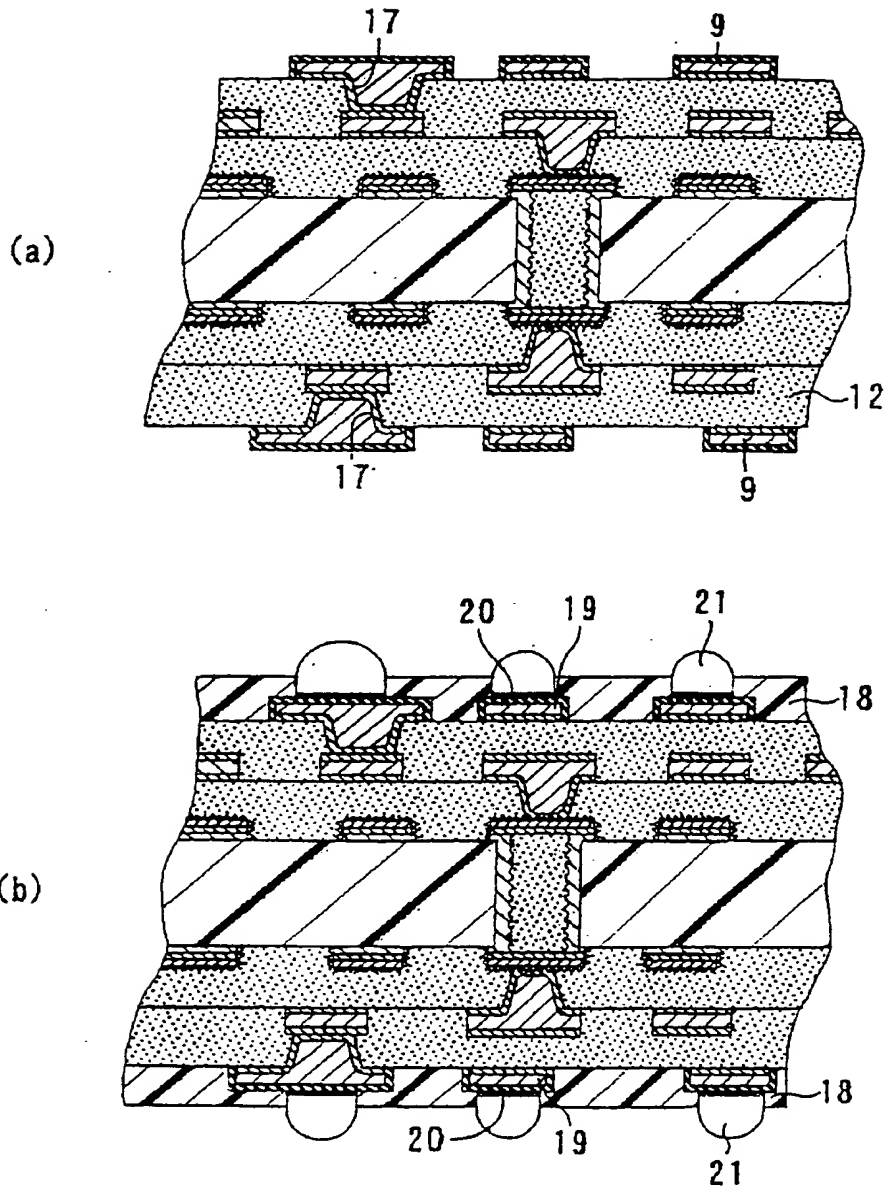


図 25



26



27

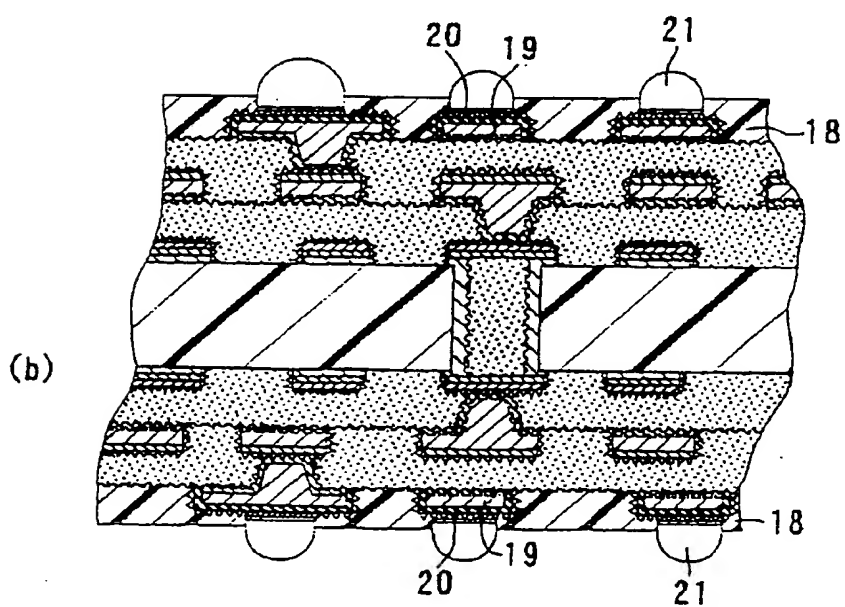
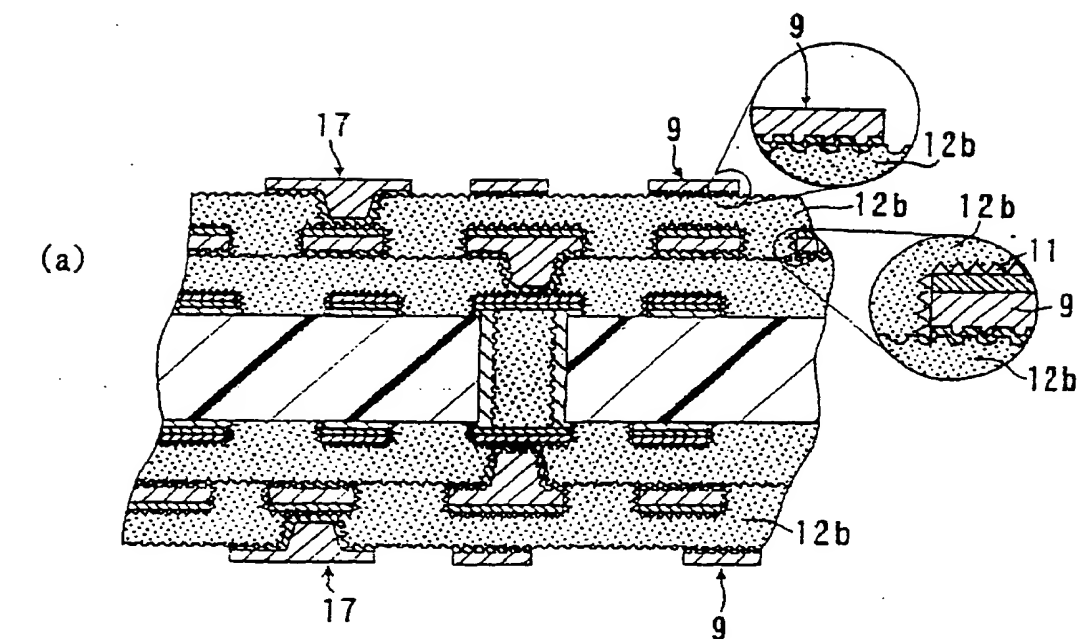
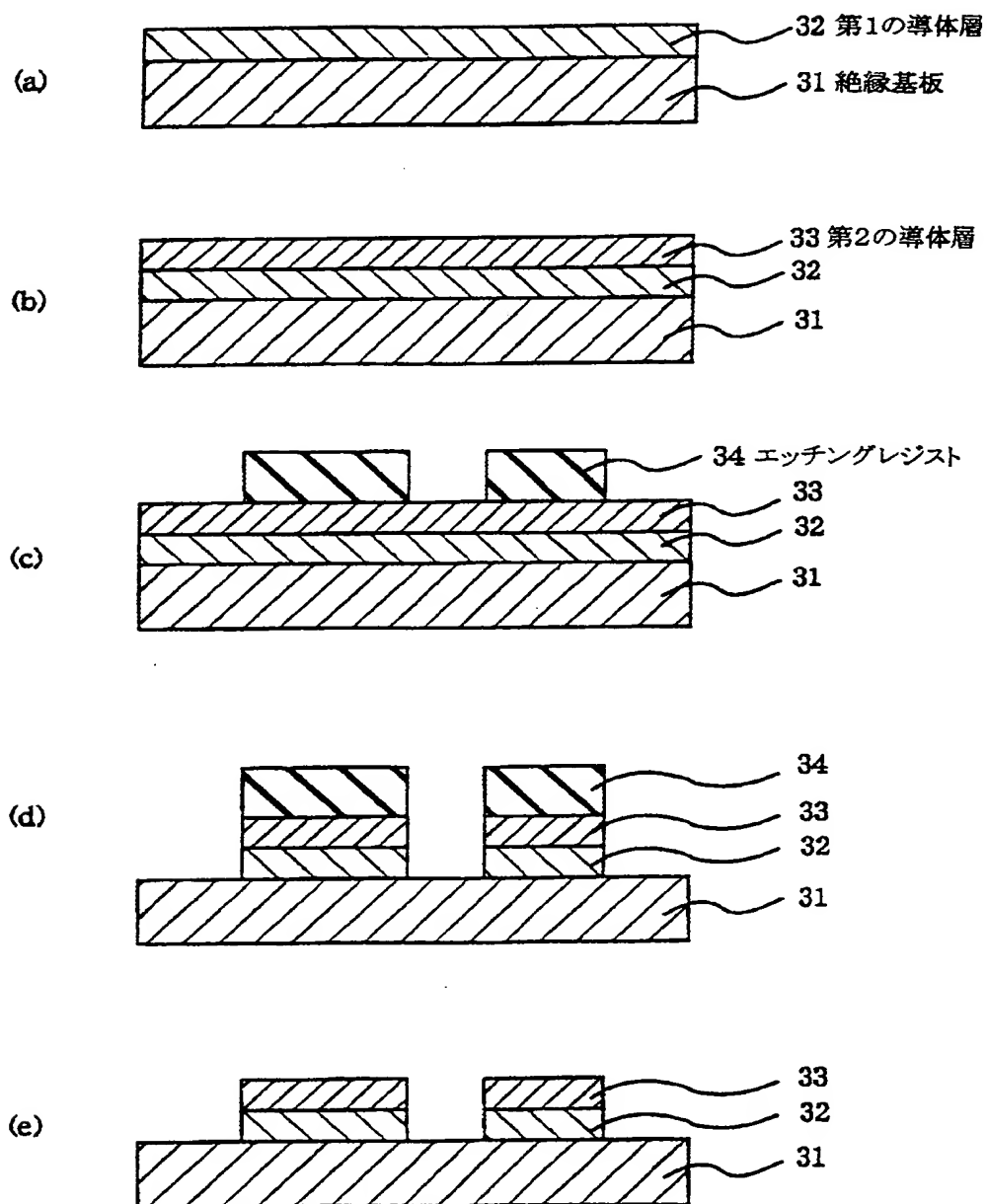
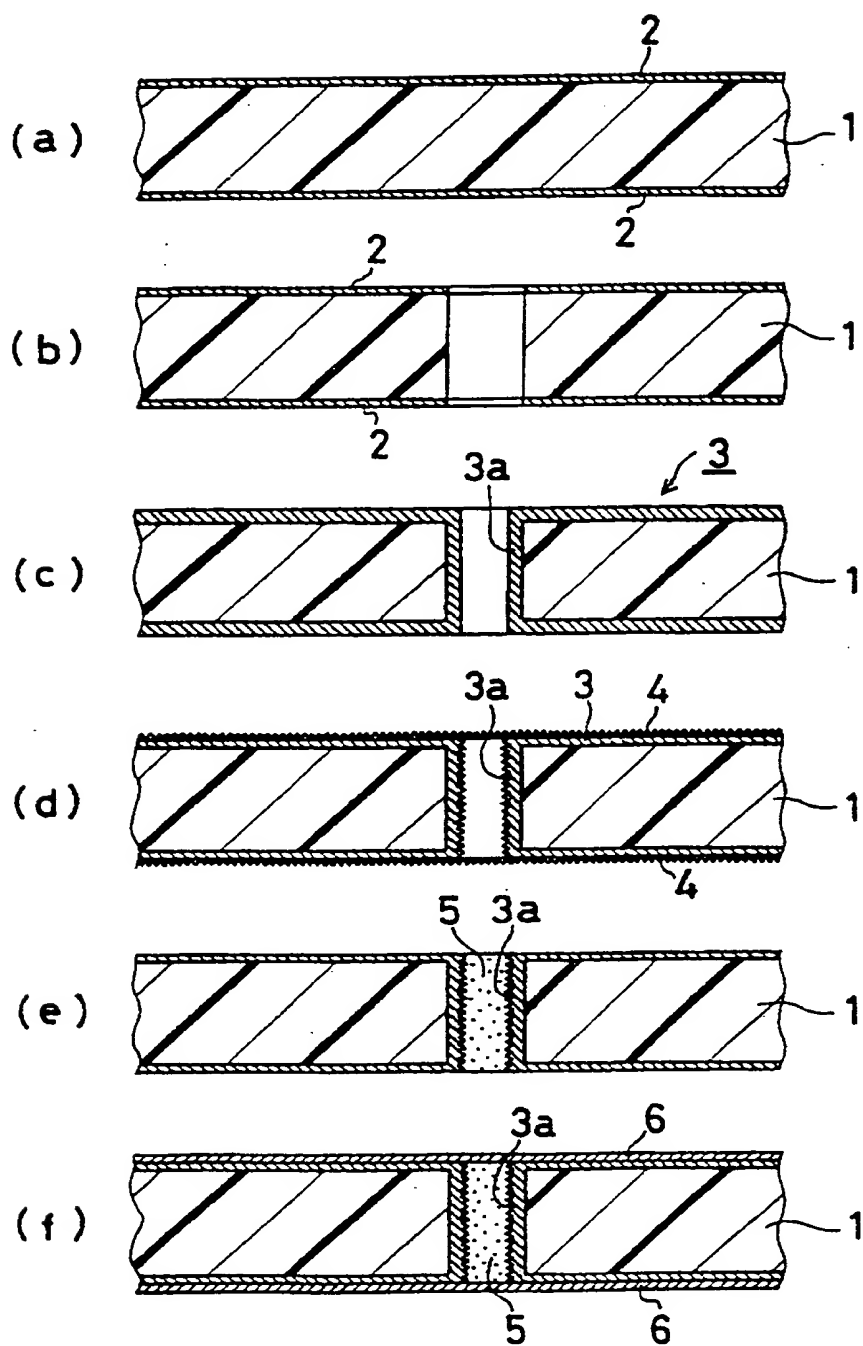


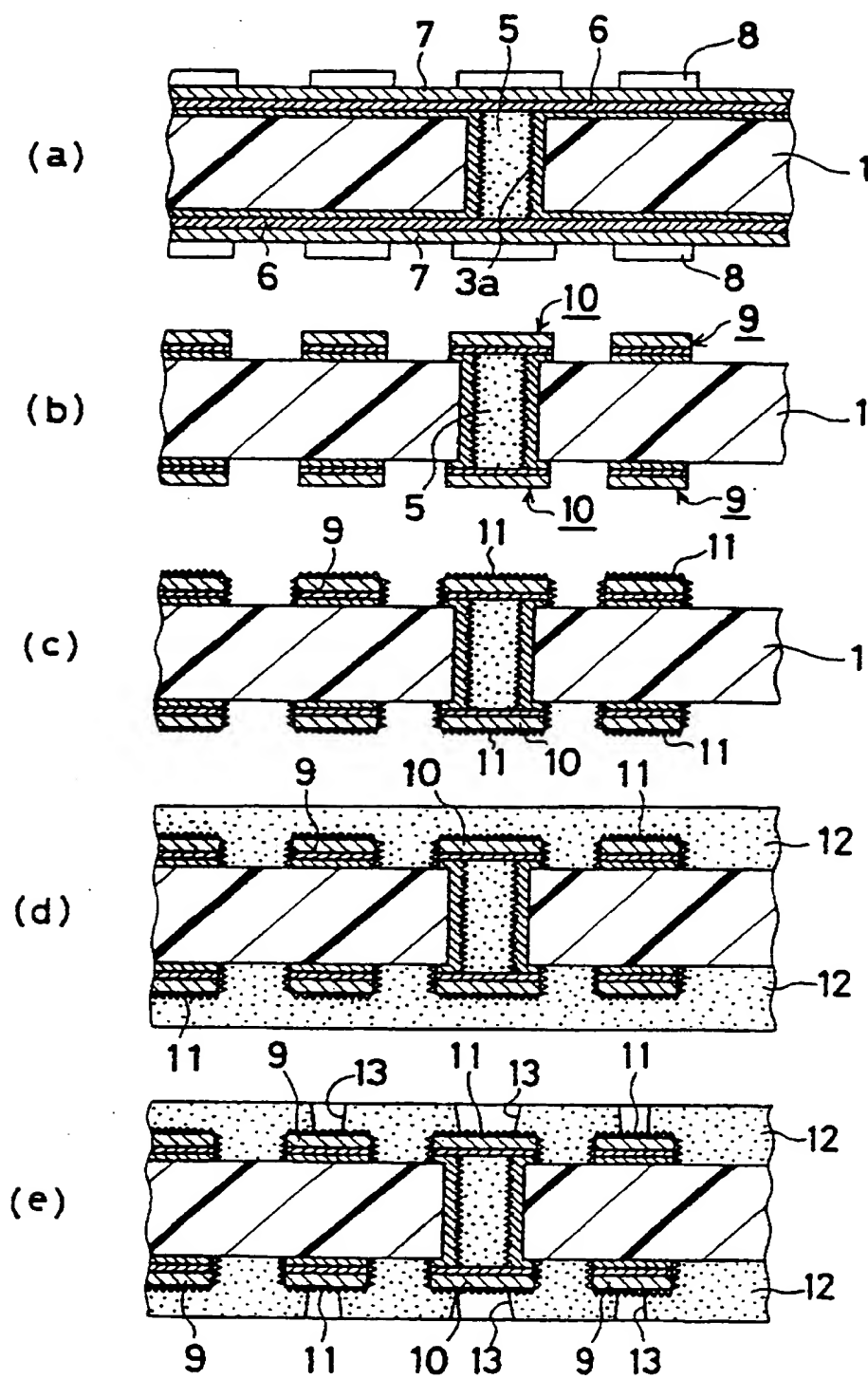
図 28



29



30



31

3 1

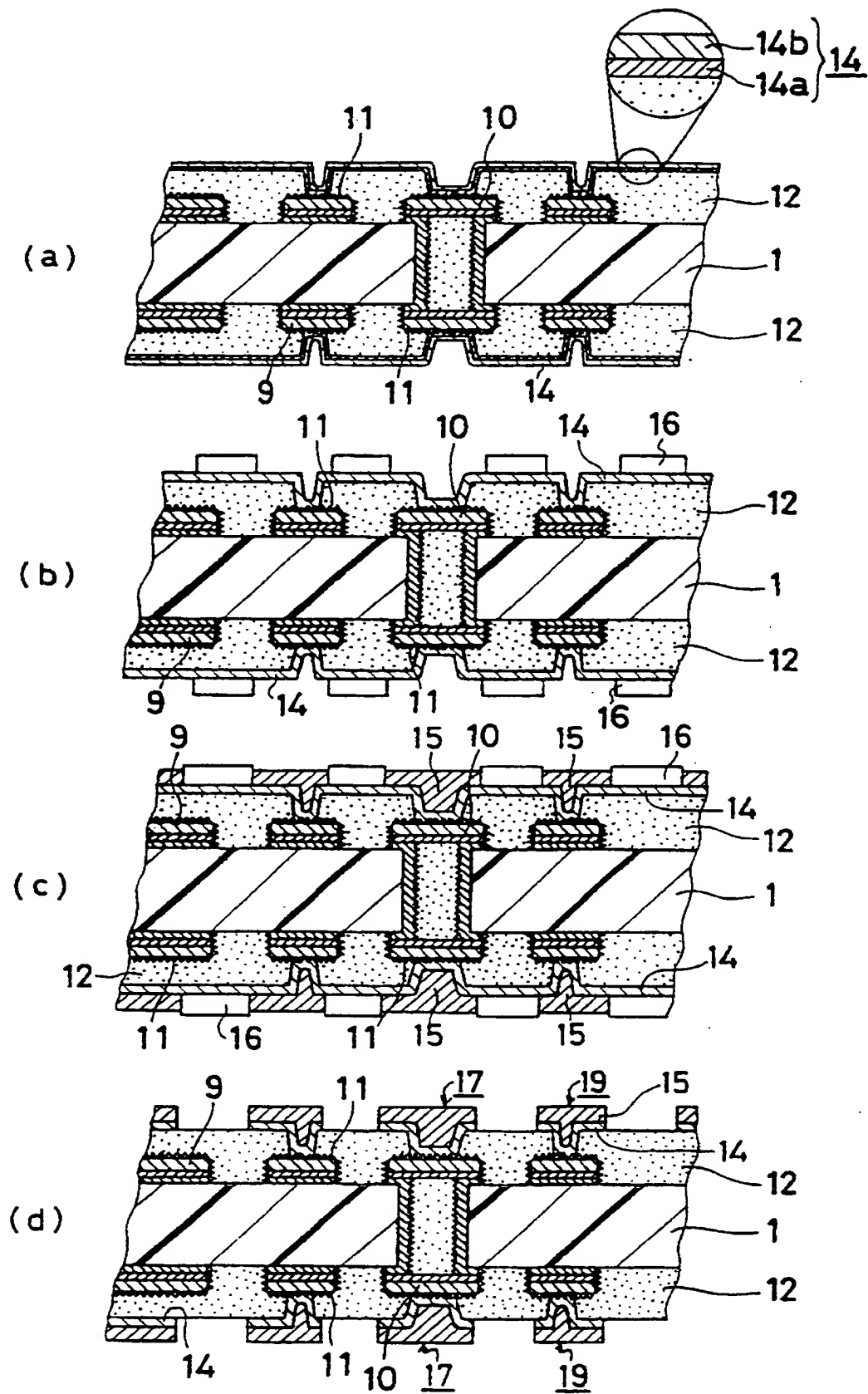


図 3 2

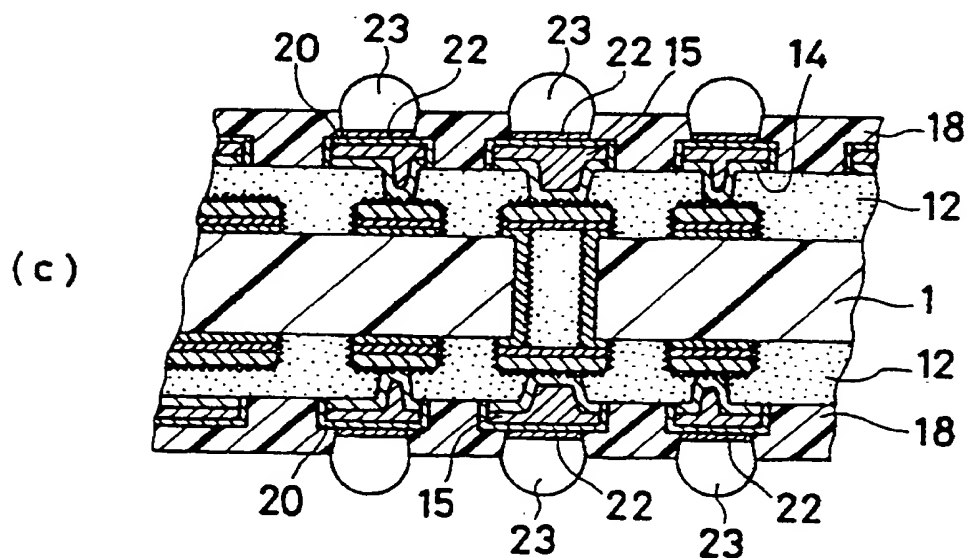
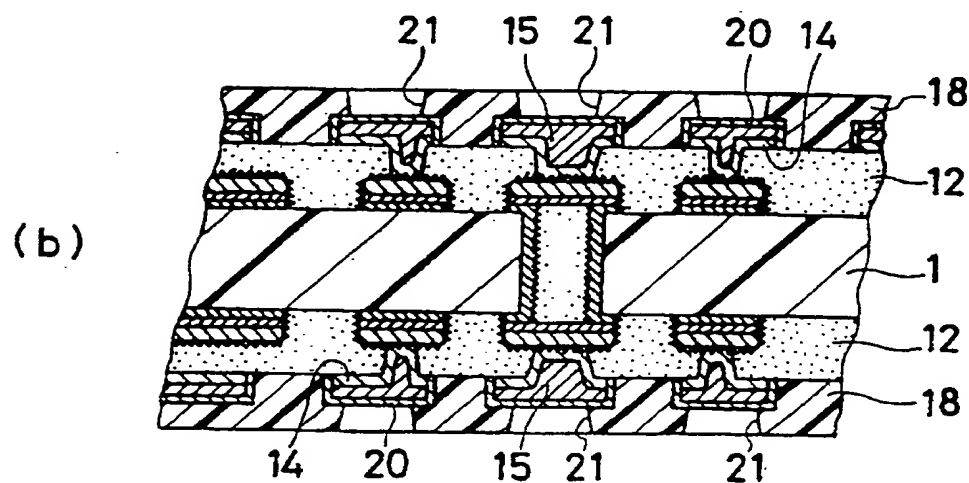
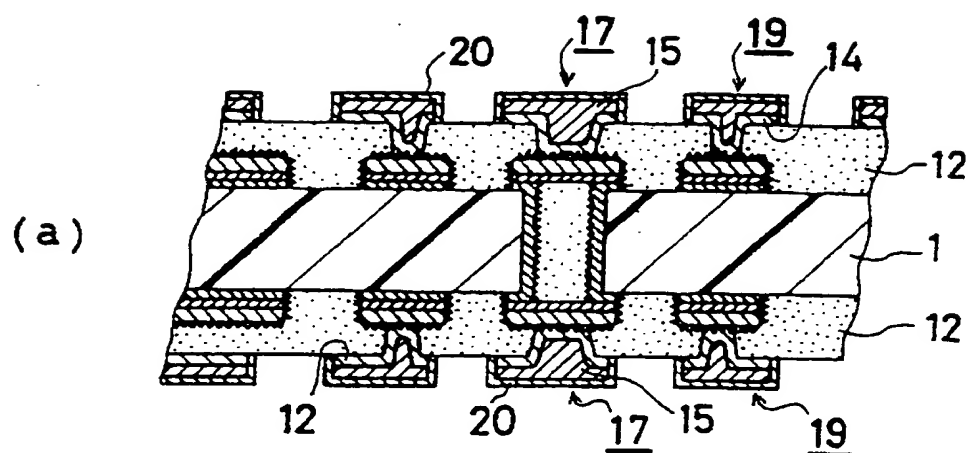


図 33

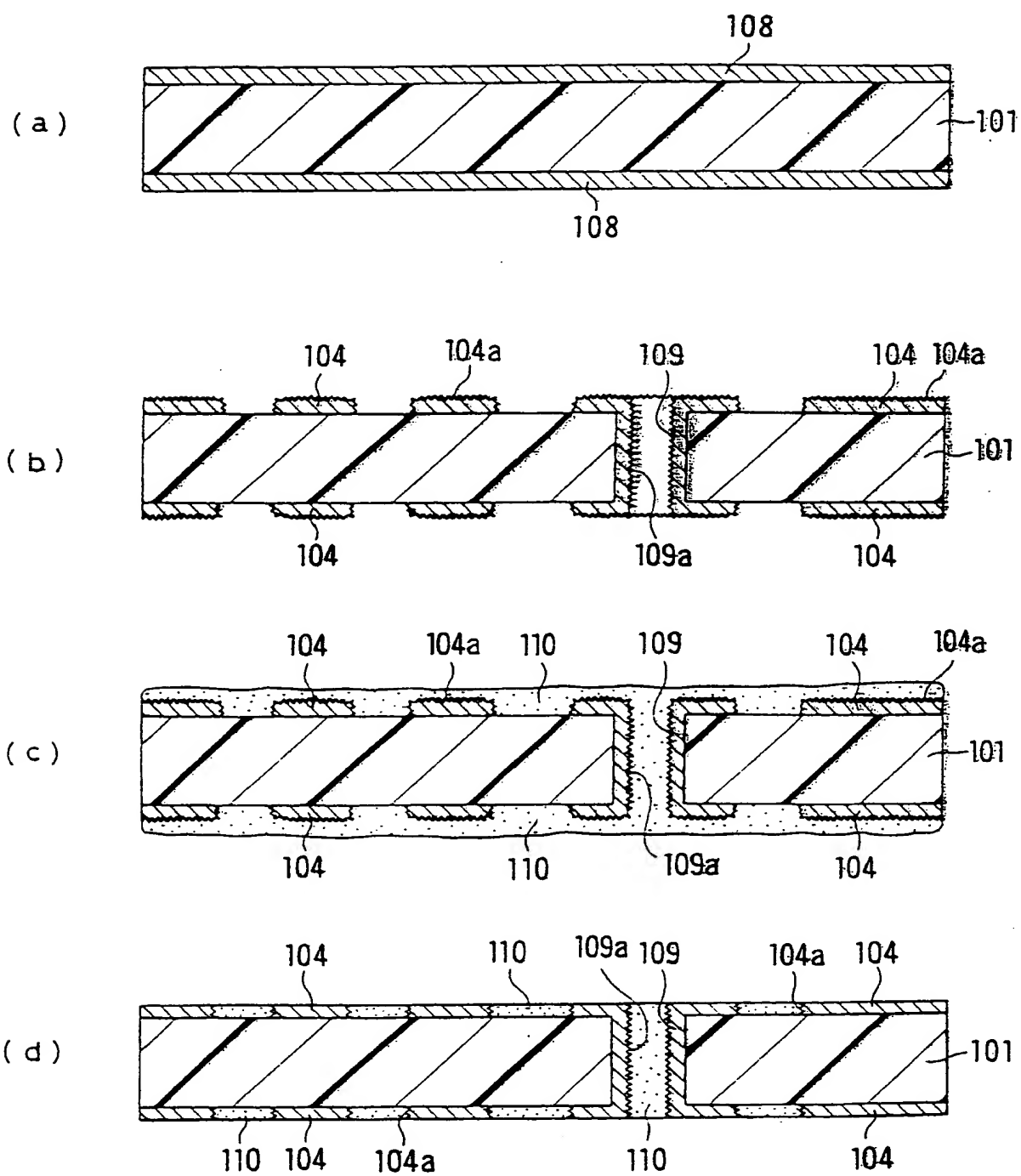
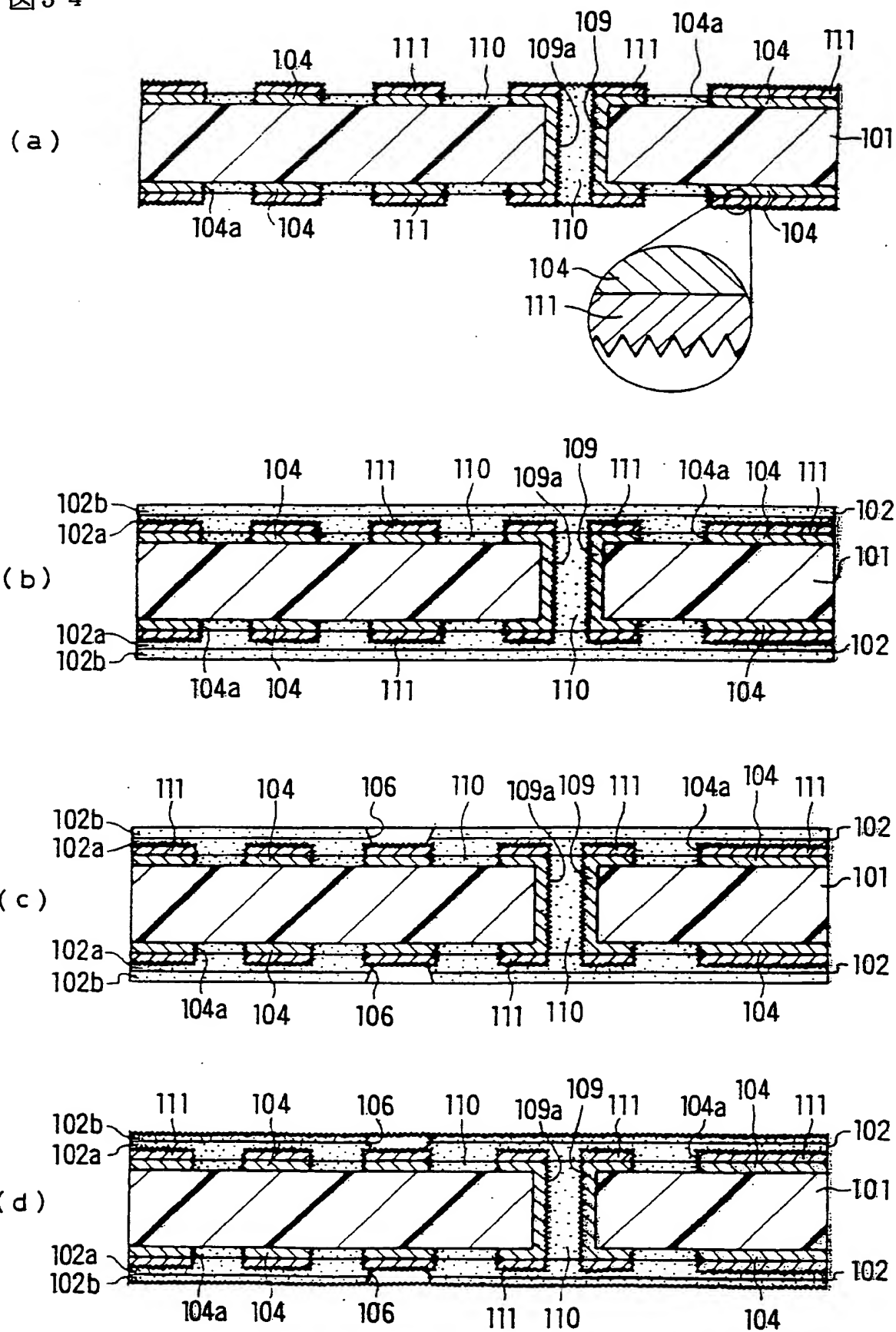


図 3 4



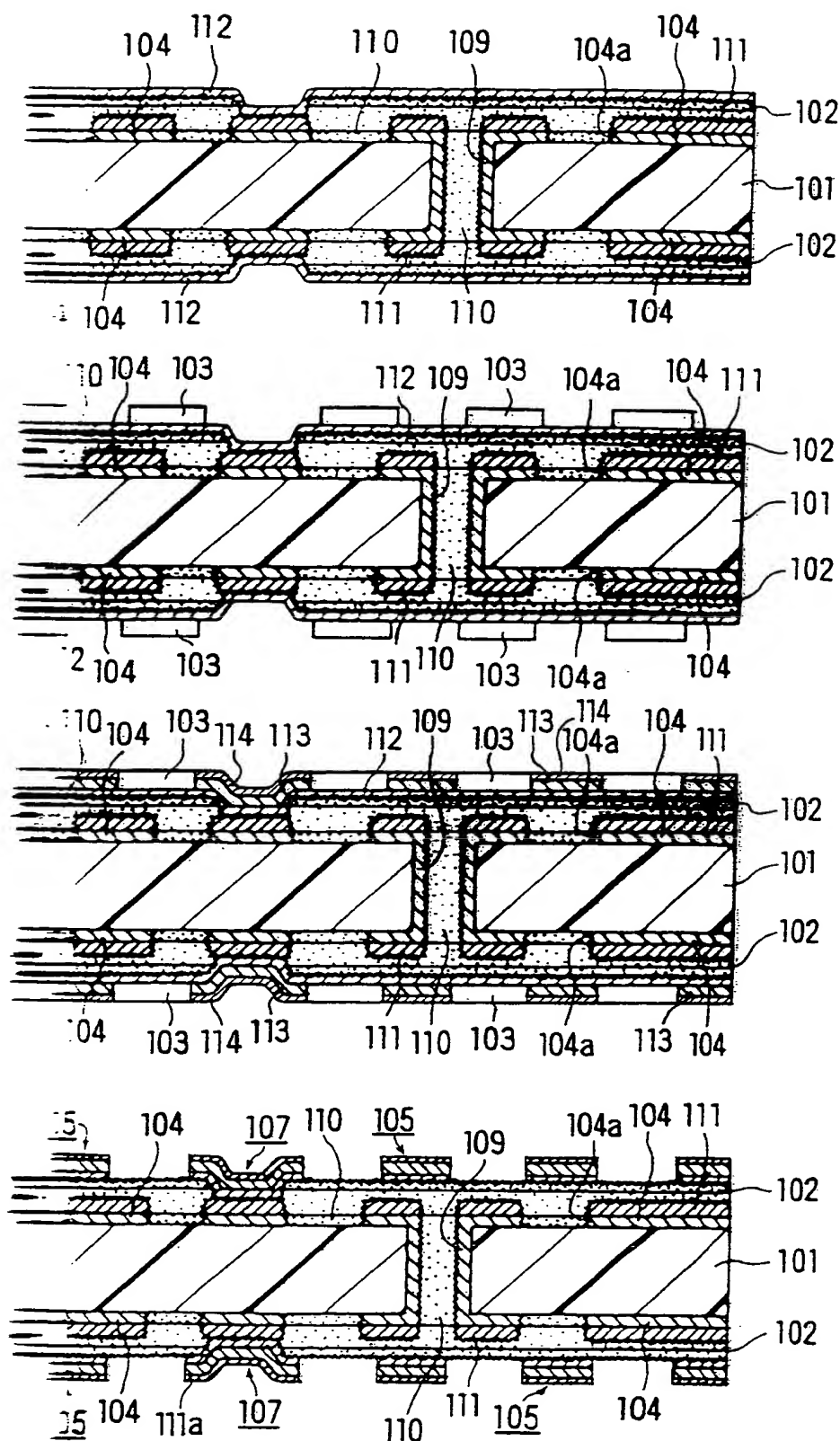
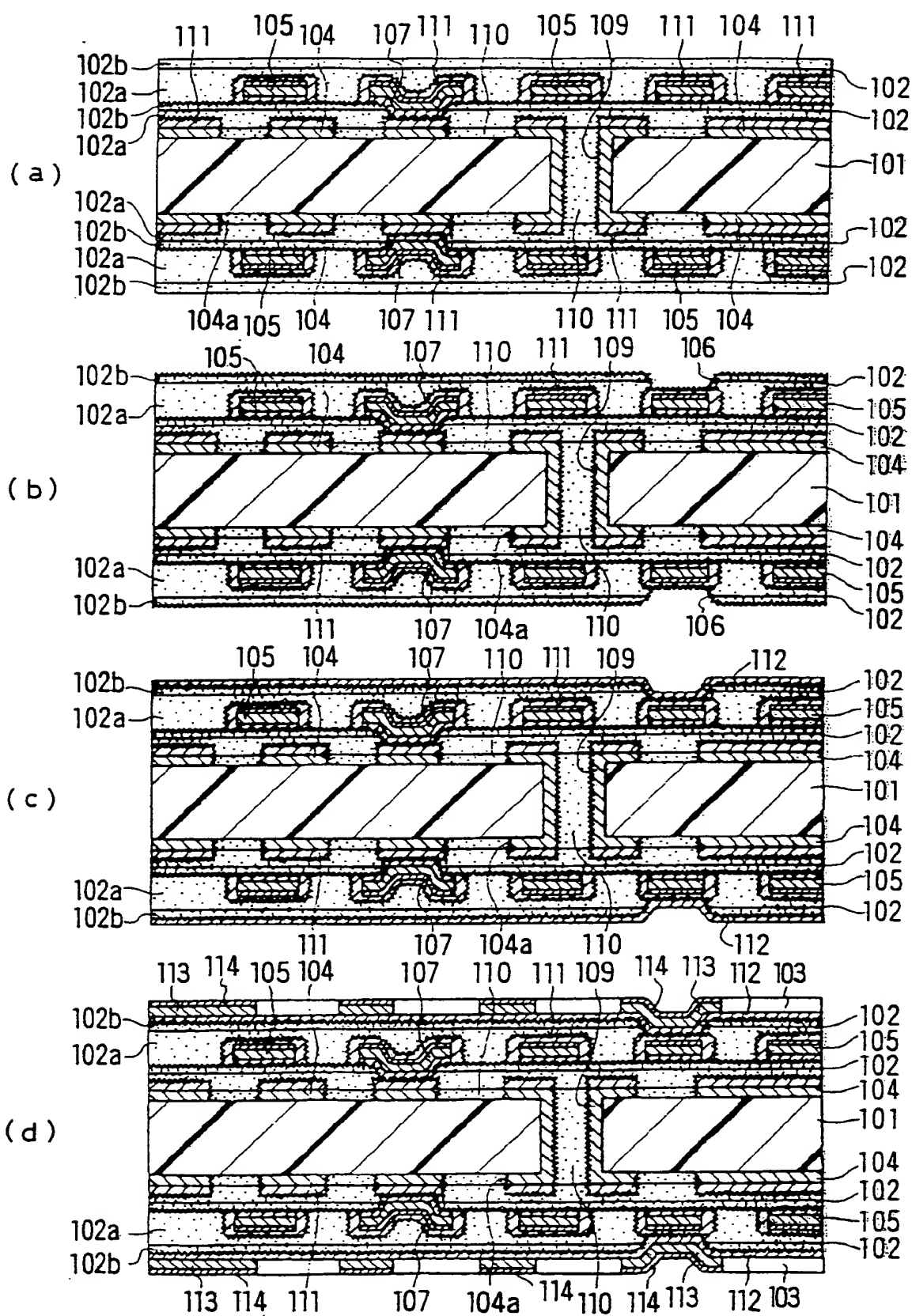
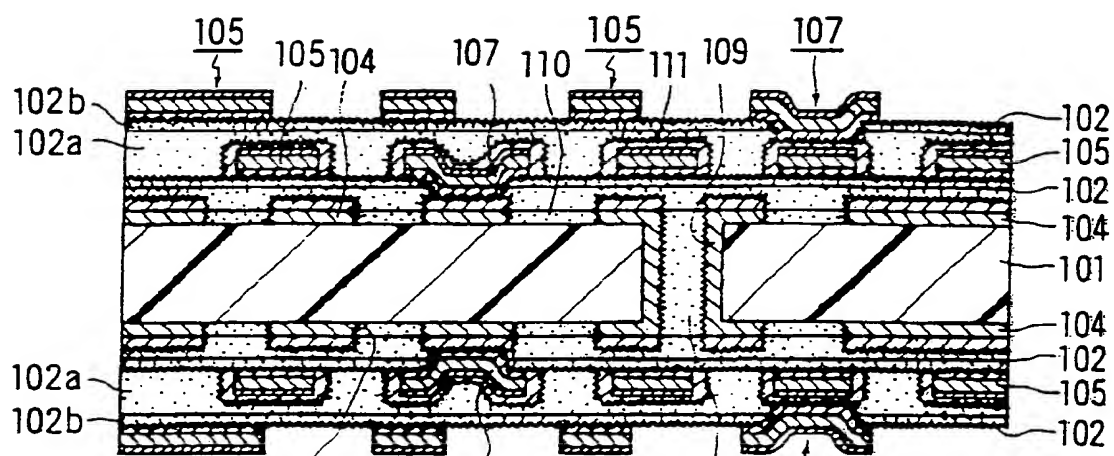


图 3 6

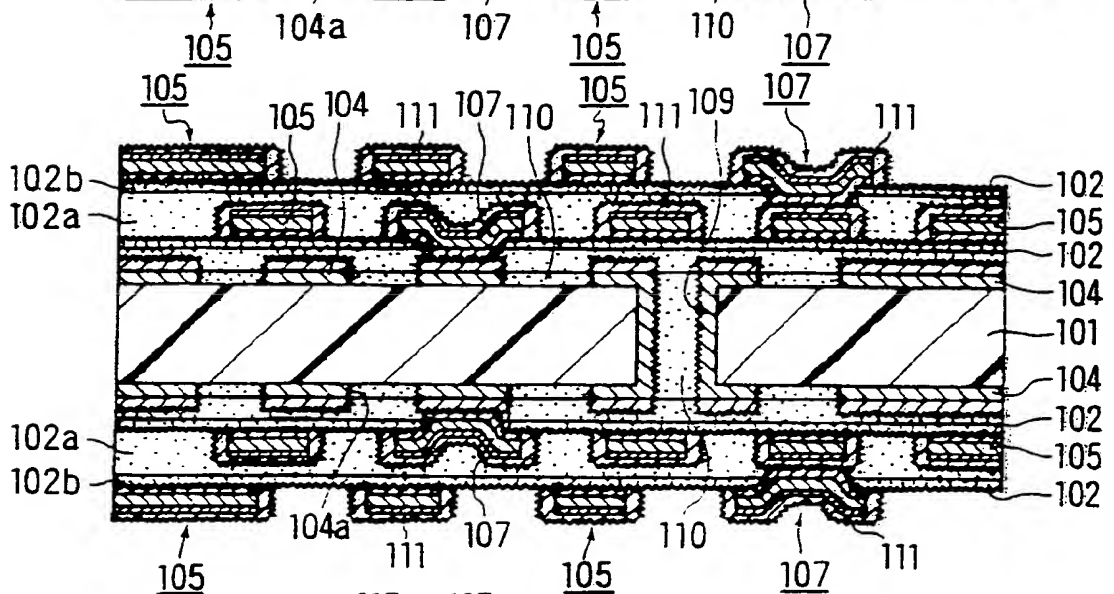


37

(a)



(b)



(c)

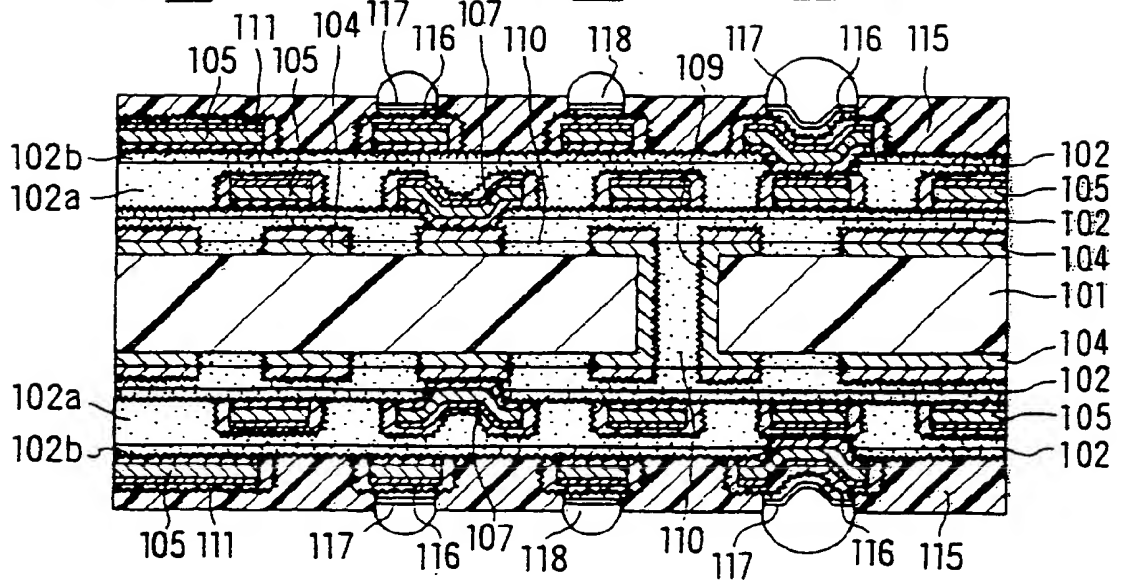


図 38

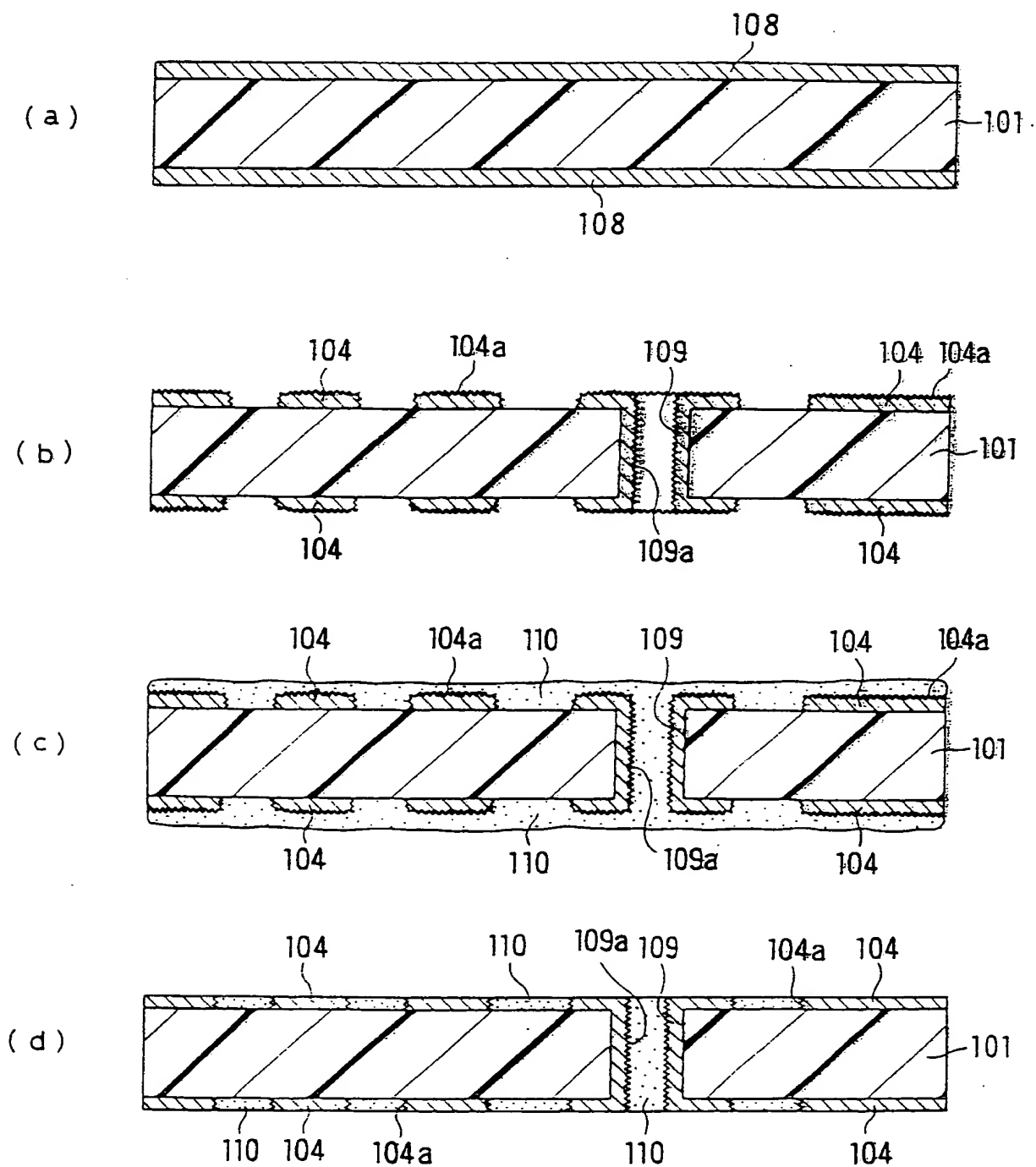


图 3 9

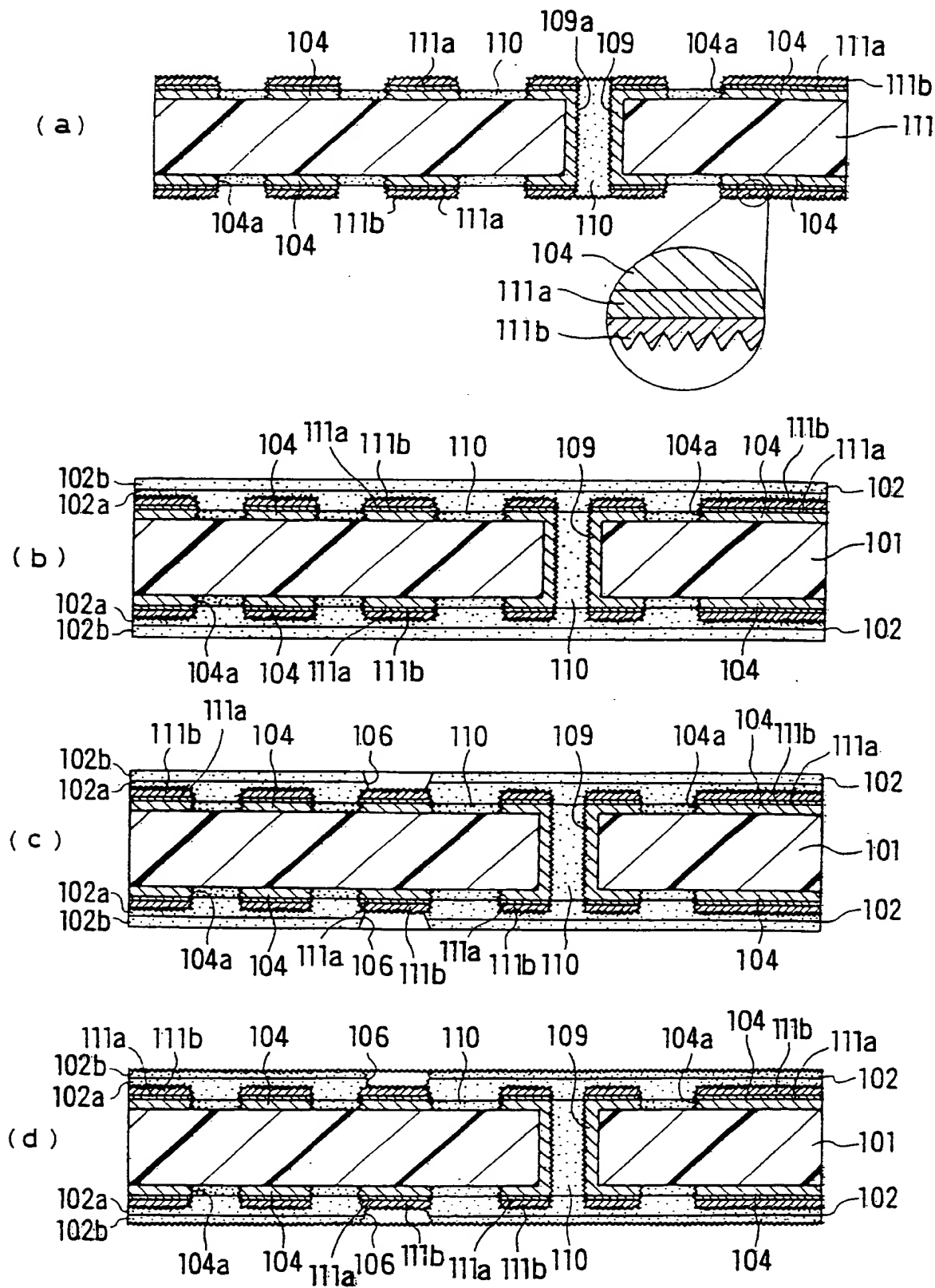
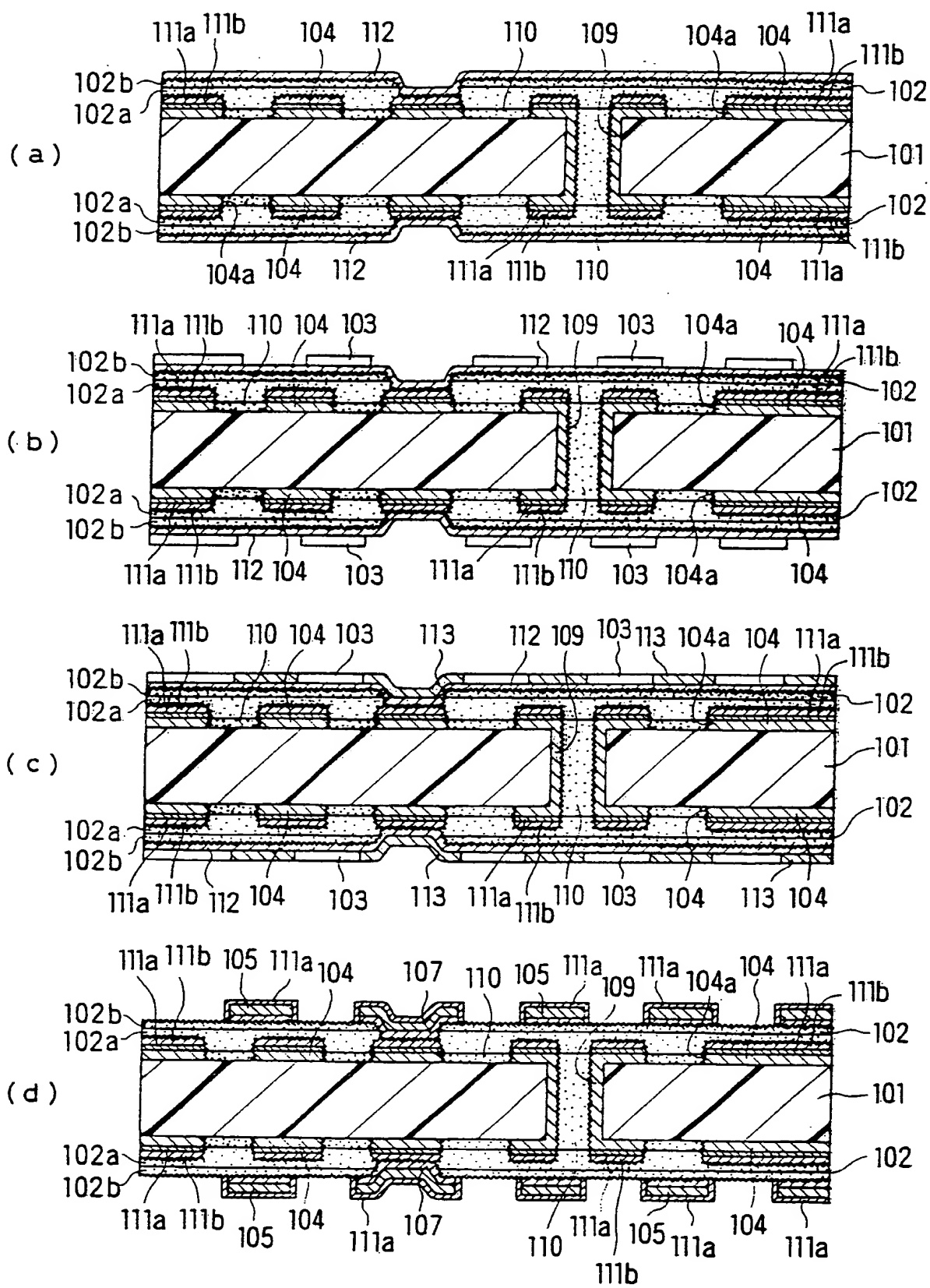


図 40



☒ 4 1

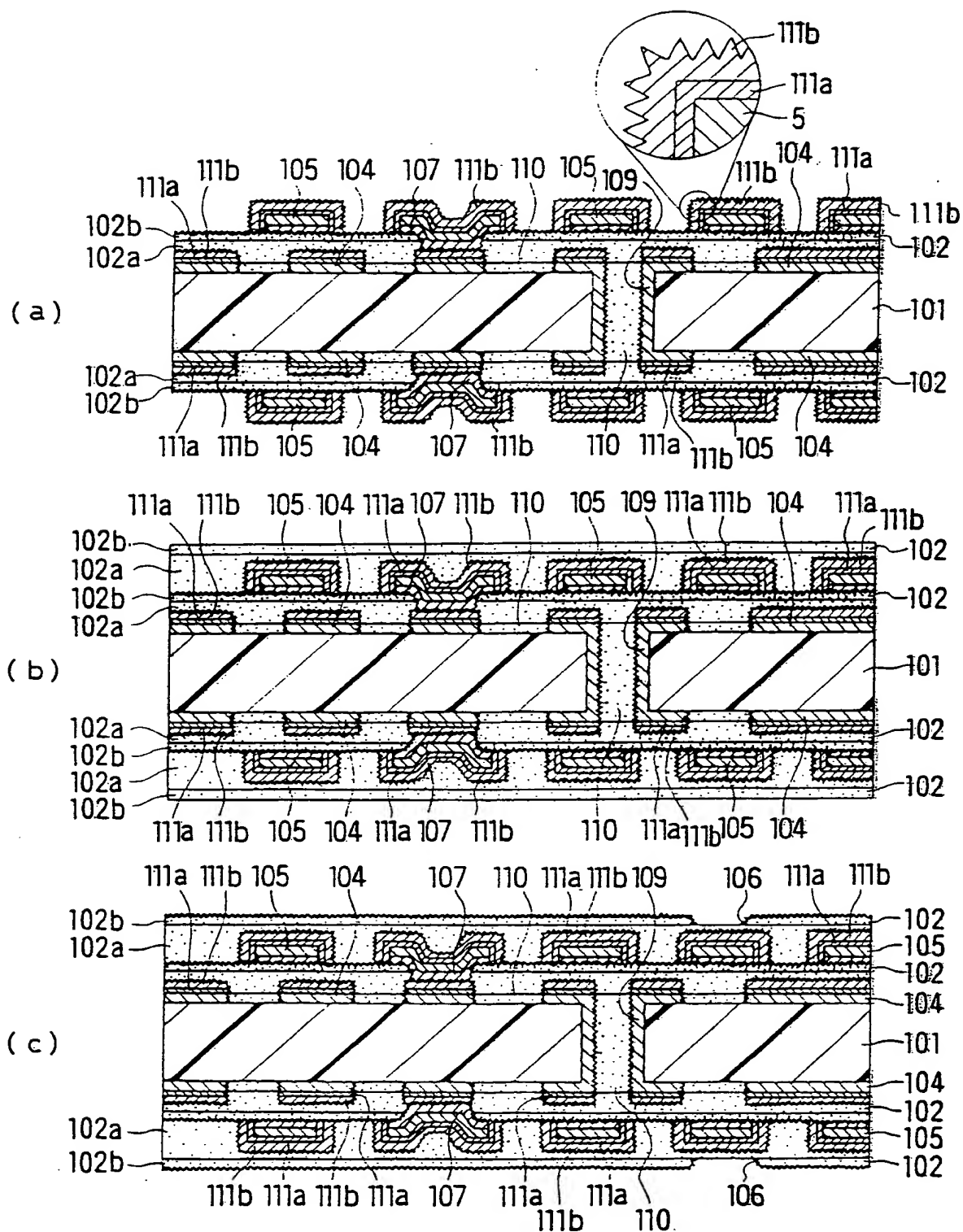


图 4 2

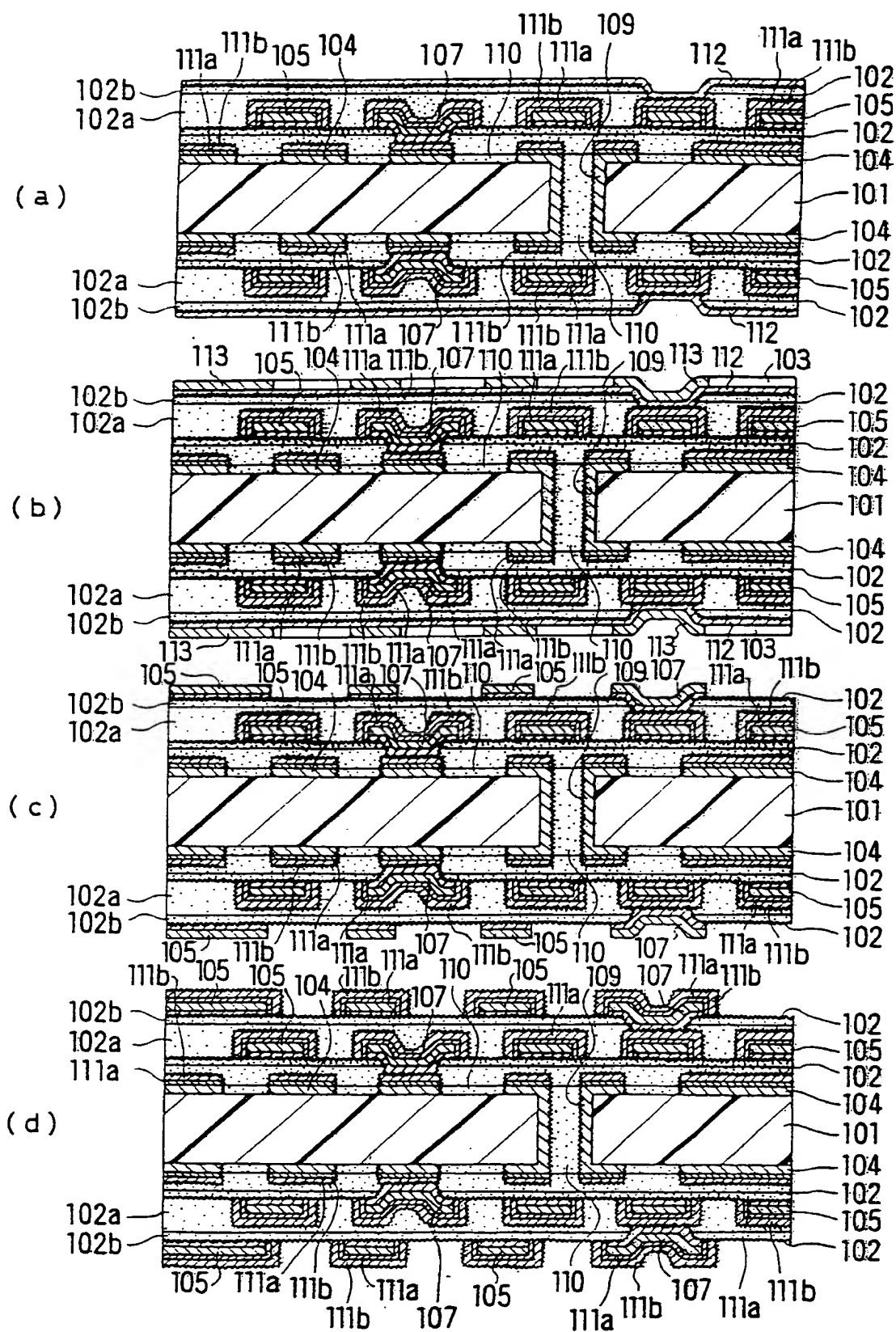


図 4 3

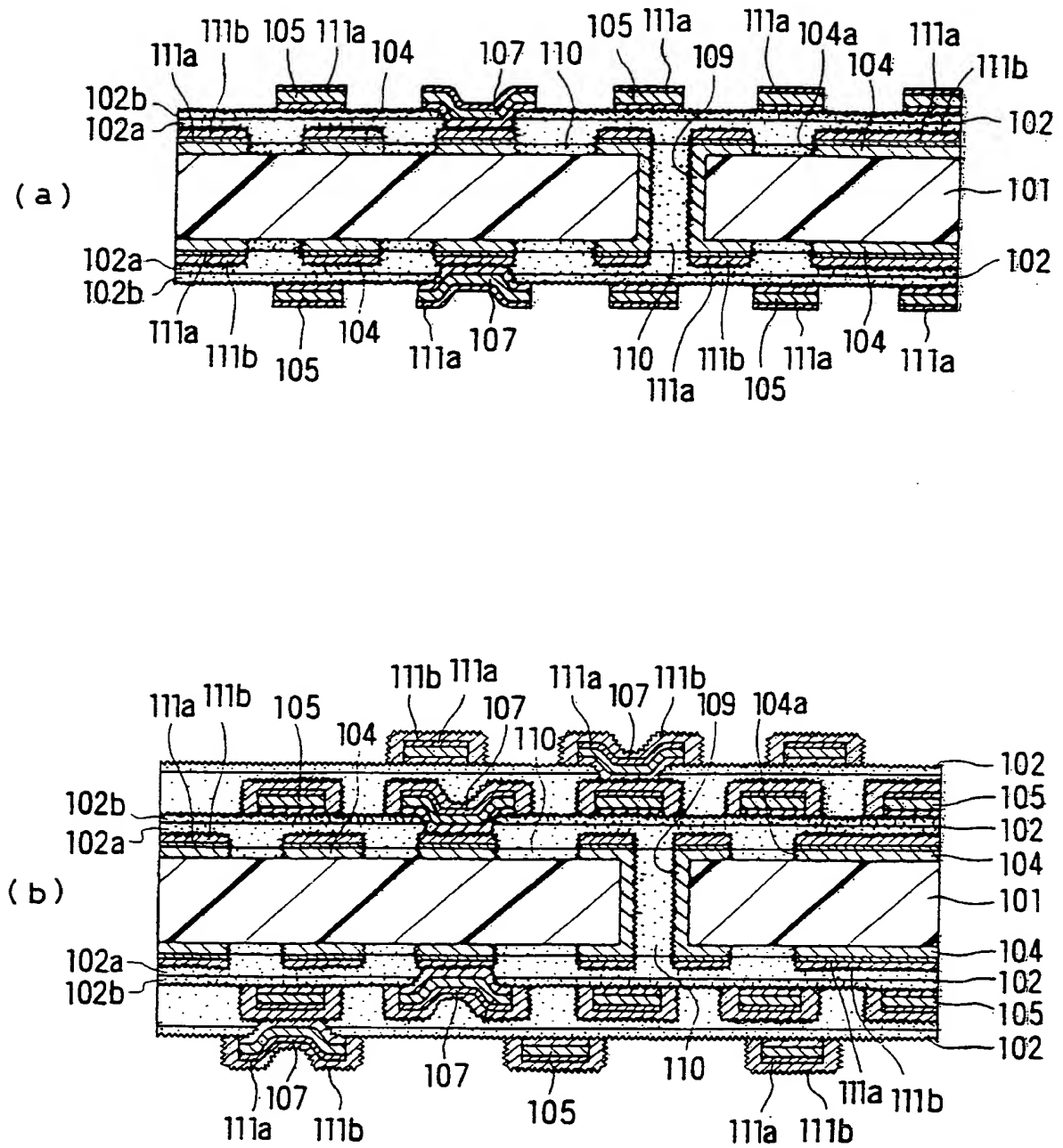
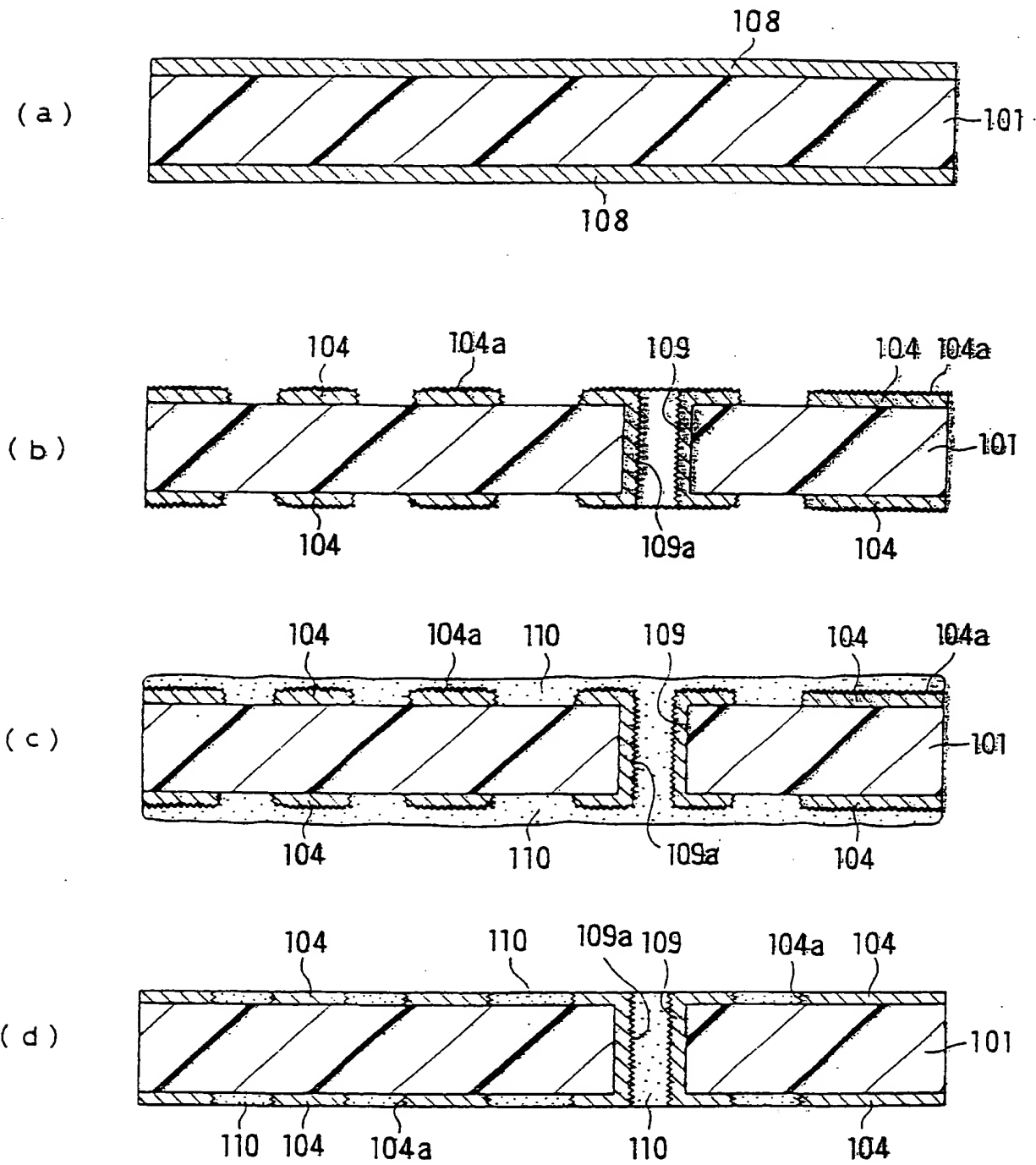
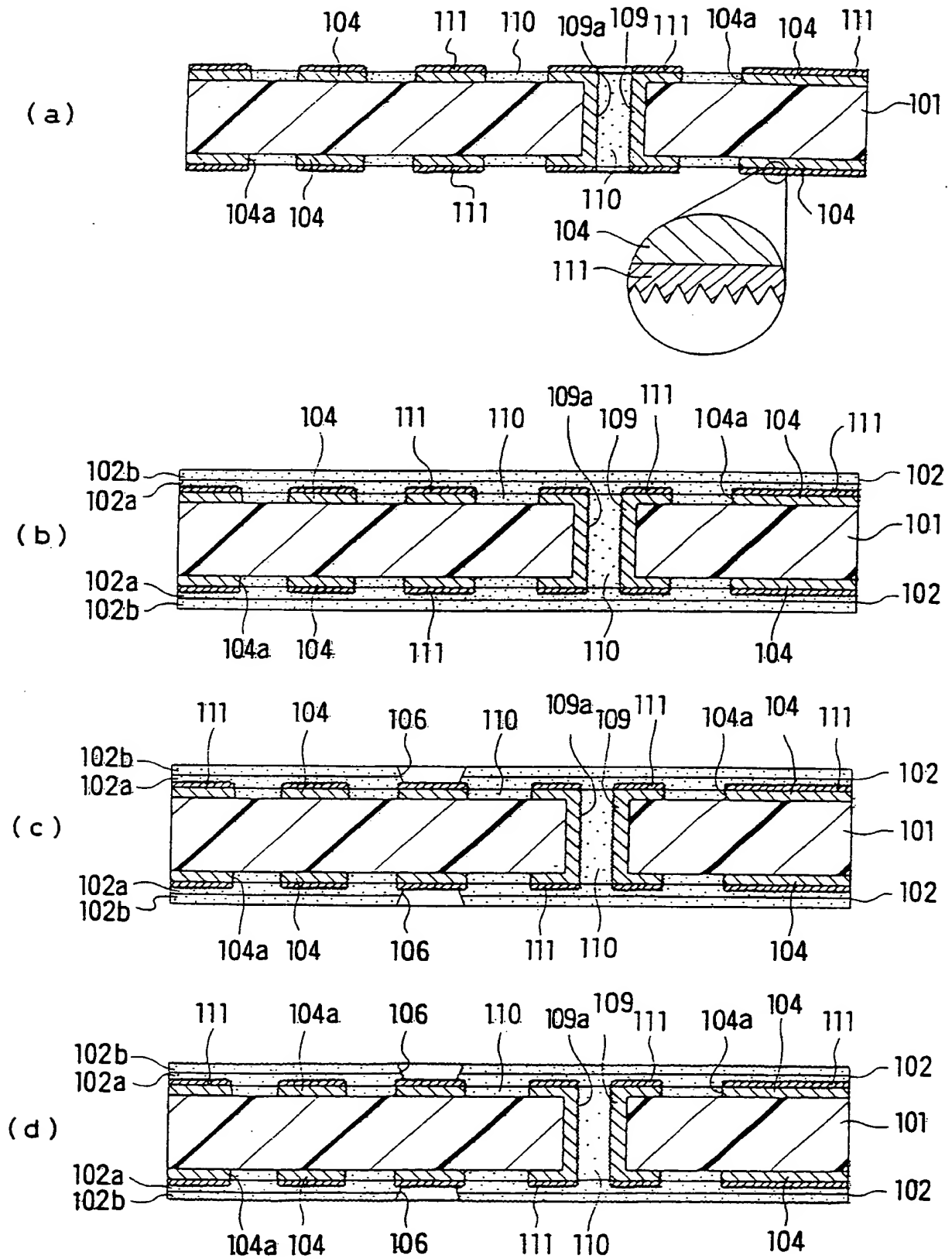


図 4 4



4 5



46

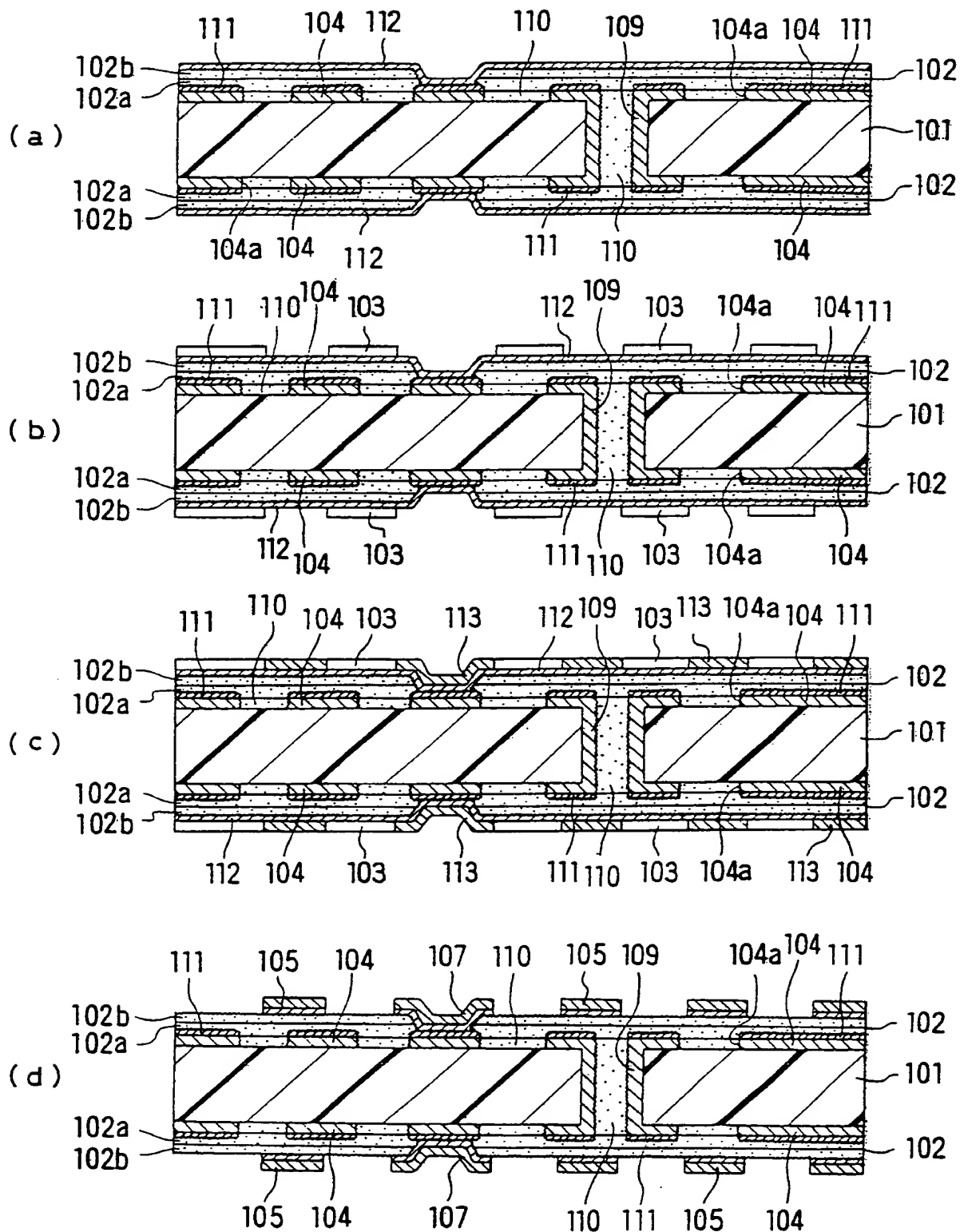


图 47

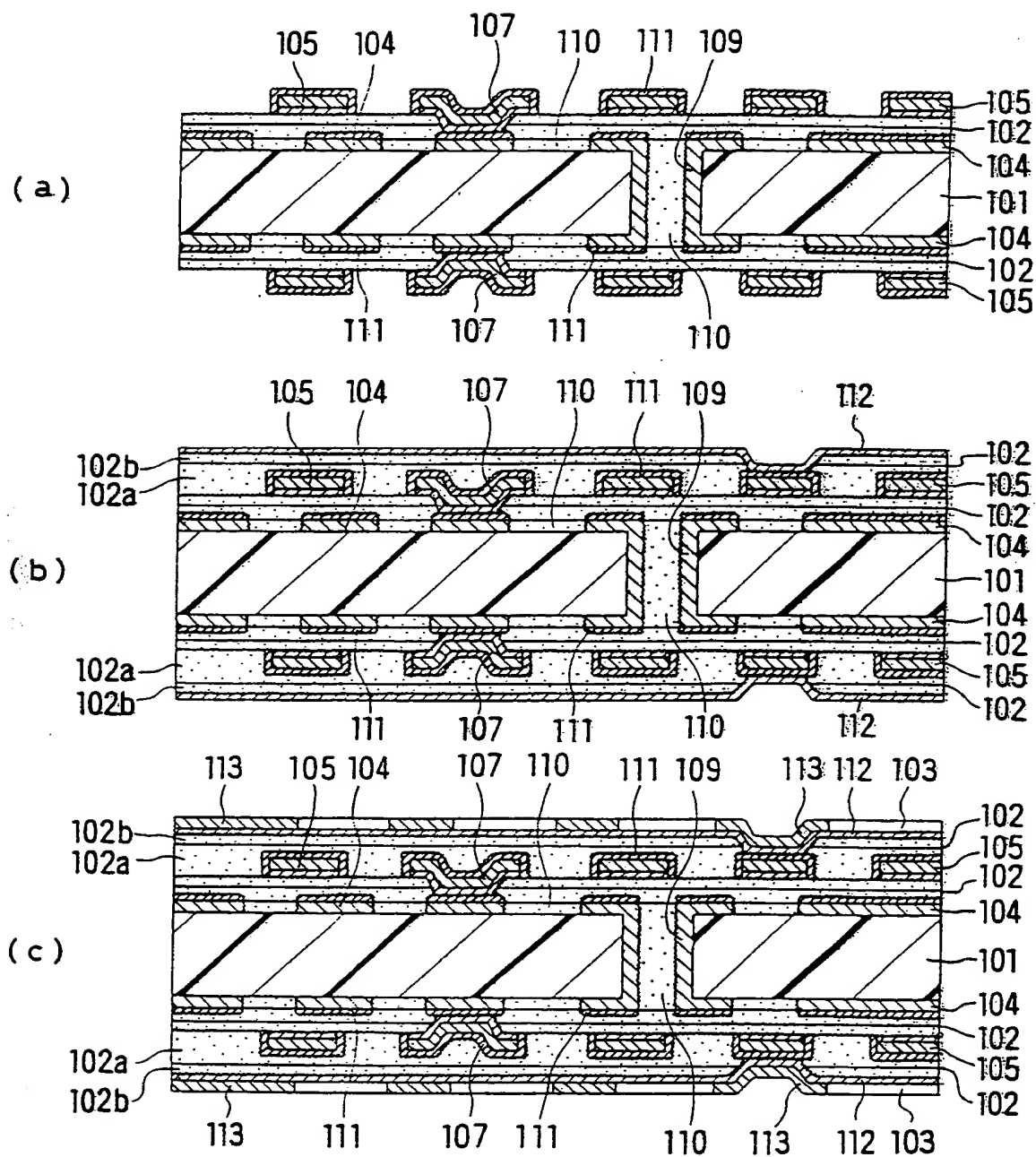


図 48

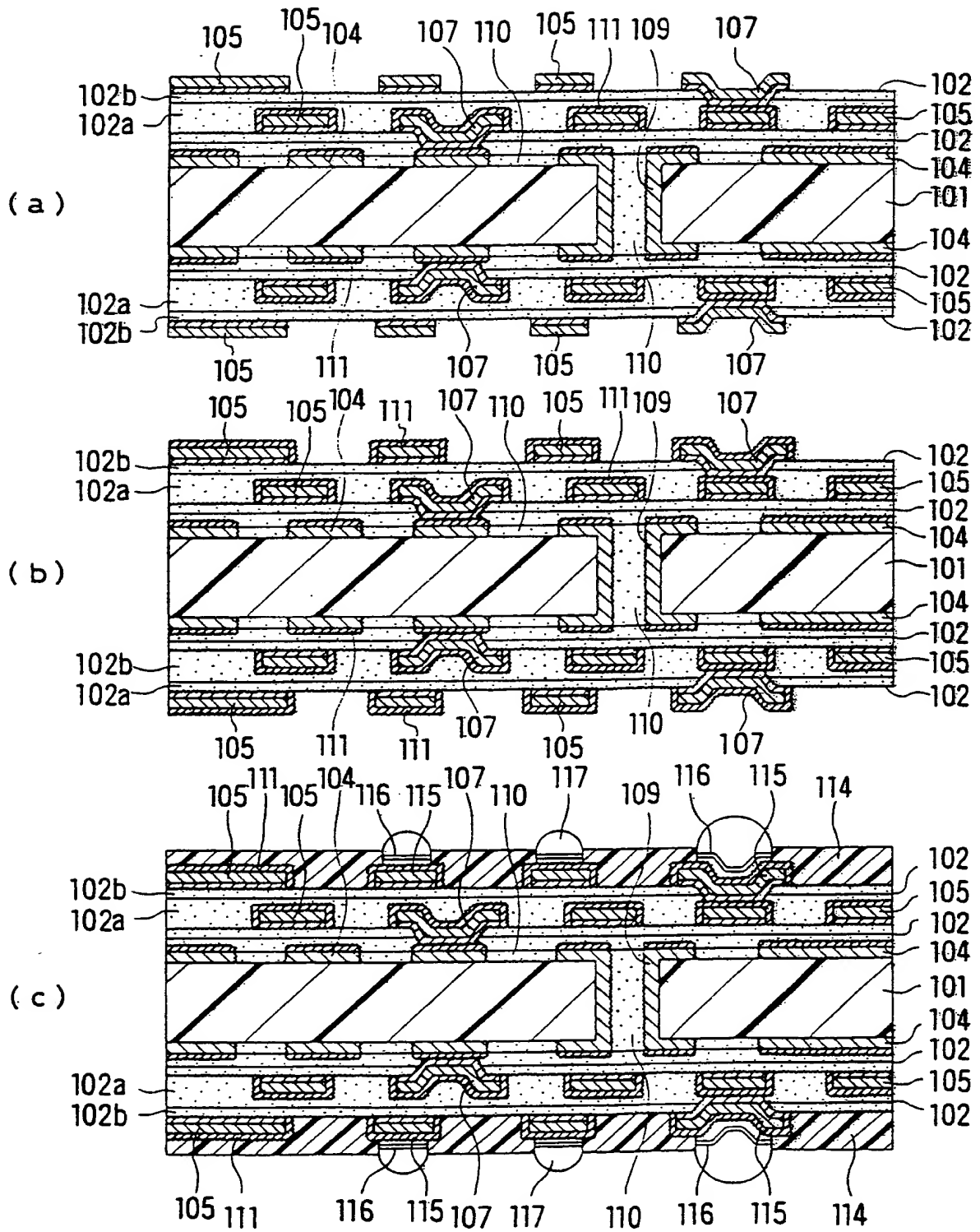


図 4 9

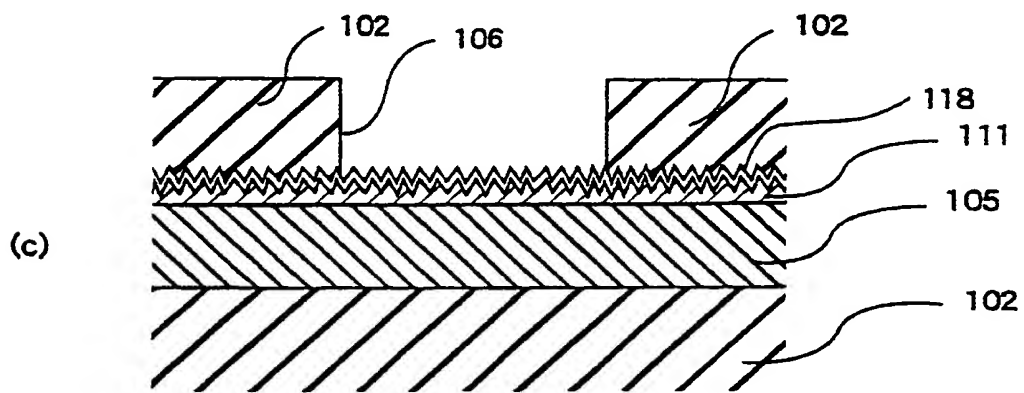
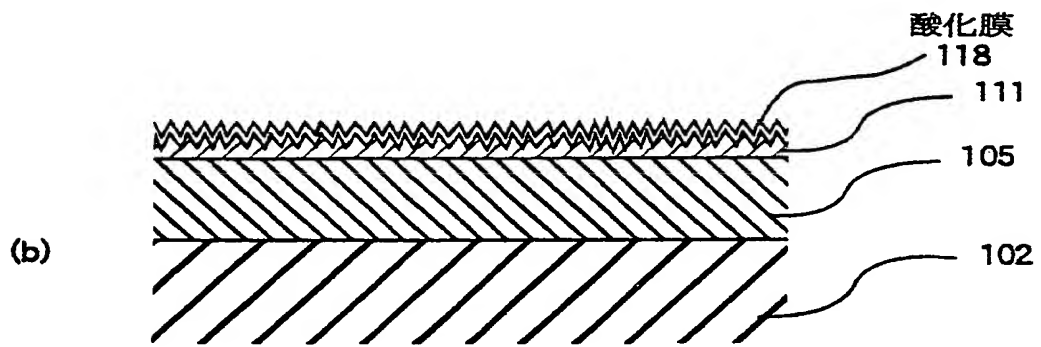
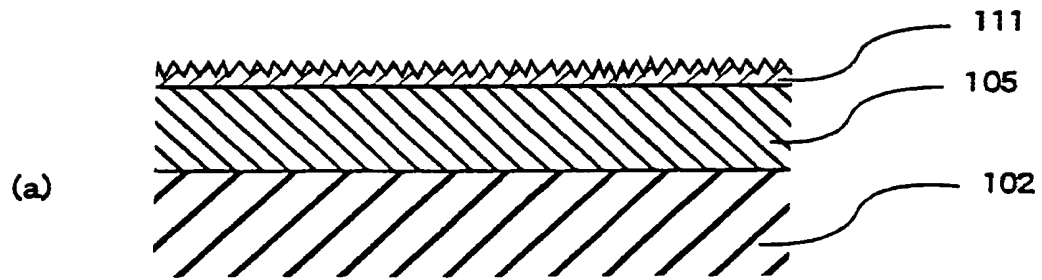
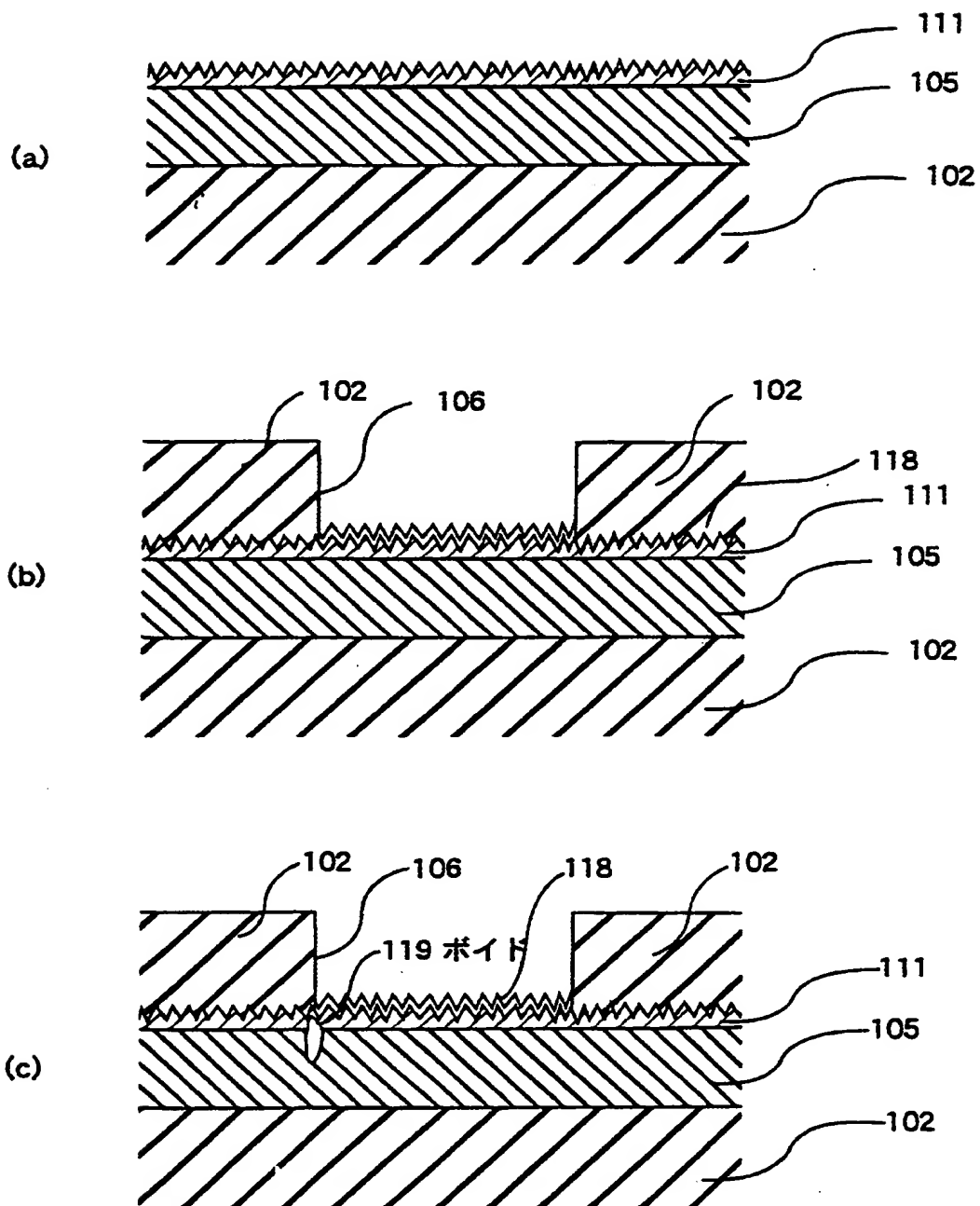


図 50



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H05K3/46, 3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H05K3/46, 3/10-3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-242395, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 22 October, 1987 (22.10.87) (Family: none)	1-16, 28, 35
Y	JP, 1-173695, A (NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD.), 10 July, 1989 (10.07.89) (Family: none)	1-10, 28, 35
Y	JP, 55-150292, A (Fujitsu Limited), 22 November, 1980 (22.11.80) (Family: none)	7, 9, 10, 21-63
Y	JP, 61-224492, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 October, 1986 (06.10.86) (Family: none)	9, 10, 29
Y	JP, 3-227331, A (The B.F. Goodrich Company), 08 October, 1991 (08.10.91) & US, 440146, A	11-16
Y	JP, 5-48269, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 February, 1993 (26.02.93) (Family: none)	16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 December, 1999 (28.12.99)

Date of mailing of the international search report
11 January, 2000 (11.01.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' H05K3/46, 3/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' H05K3/46, 3/10-3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 62-242395, A (松下電工株式会社), 22. 10 月. 1987 (22. 10. 87) (ファミリーなし)	1-16, 2 8, 35
Y	JP, 1-173695, A (日本石油化学株式会社), 10. 7 月. 1989 (10. 07. 89) (ファミリーなし)	1-10, 2 8, 35
Y	JP, 55-150292, A (富士通株式会社), 22. 11 月. 1980 (22. 11. 80) (ファミリーなし)	7, 9, 1 0, 21-6 3
Y	JP, 61-224492, A (信越化学工業株式会社), 6. 1 0月. 1986 (06. 10. 86) (ファミリーなし)	9, 10, 2 9

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 12. 99

国際調査報告の発送日

1 1.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

豊島 ひろみ



3S 9426

電話番号 03-3581-1101 内線 3389

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 3-227331, A (ザ ビー. エフ. グツドリッチ カンパニー), 8. 10月. 1991 (08. 10. 91) & U S, 440146, A	11-16
Y	J P, 5-48269, A (松下電器産業株式会社), 26. 2 月. 1993 (26. 02. 93) (ファミリーなし)	16
X Y	J P, 10-242638, A (イビデン株式会社), 11. 9 月. 1998 (11. 09. 98) (ファミリーなし)	17-20 21-63

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.